UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA AMBIENTAL

LETICIA MANOLIO DE PAULA MARTINS

**VALORES DE REFERÊNCIA PARA METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS
EM SEDIMENTOS E EM MOLUSCOS FILTRADORES NO RIO RIBEIRA DE
IGUAPE**

SÃO PAULO
2012

LETICIA MANOLIO DE PAULA MARTINS

**VALORES DE REFERÊNCIA PARA METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS
EM SEDIMENTOS E EM MOLUSCOS FILTRADORES NO RIO RIBEIRA DE
IGUAPE**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência Ambiental (PROCAM)
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências Ambientais.**

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo

Versão Corrigida

(versão original disponível na Biblioteca da Unidade que aloja o Programa e na Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP)

**SÃO PAULO
2012**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGráfICA

Martins, Letícia Manolio de Paula.

Valores de referência para metais potencialmente tóxicos em sedimentos e em moluscos filtradores no Rio Ribeira de Iguape / Letícia Manolio de Paula Martins; orientador Joel Barbujani Sígolo. – São Paulo, 2012.

103f.: il.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental) – Universidade de São Paulo

1. Impactos ambientais - Rio Ribeira de Iguape 2. Toxicologia ambiental 3. Bacia hidrográfica - Rio Ribeira de Iguape I.
Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

VALORES DE REFERÊNCIA PARA METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SEDIMENTOS E EM MOLUSCOS FILTRADORES NO RIO RIBEIRA DE IGUAPE

LETICIA MANOLIO DE PAULA MARTINS

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência Ambiental (PROCAM)
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências Ambientais.**

Orientador: Prof. Dr. Joel Barbujianni Sígolo

Banca Examinadora

Prof. Dr. -----

Julgamento: -----

Prof. Dr. -----

Julgamento: -----

Prof. Dr. -----

Julgamento: -----

Dedicatória

**Dedico este trabalho aos meus Pais
Marli e Luiz Edmundo e a
meu querido, amado e companheiro Thiago,
pelo incentivo e apoio para lutar
pelos meus sonhos.**

Agradecimento

Este trabalho foi concretizado graças a um esforço coletivo e dependeu da colaboração de inúmeras pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a sua realização.

Agradeço primeiramente ao Prof. Dr. Joel B. Sígolo pela orientação, dedicação, apoio, incentivo e amizade, o qual tornou possível a realização desse trabalho.

Aos Prof^{as}. Dr^{as}. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues e ao Prof. Dr. Denis M. de Souza Abessa pela oportunidade de fazer parte de sua equipe.

Aos membros do Comitê de Orientação Prof. Dr. José Guilherme Franchi da Unifesp e Prof. Dr. Claudio Augusto Oller do Nascimento Engenharia Politécnica-USP.

Aos técnicos dos laboratórios de preparação de amostras e de Química e de Fluorescência de Raio X do IGc-USP pela colaboração e execução de parte das análises químicas aqui realizadas.

Aos técnicos do LCT da Faculdade de Engenharia de Minas-USP que realizaram parte das análises químicas.

Ao técnico Marcos Antonio Hortellani do Departamento de Caracterização Química e Isotópica, do IPEN-USP, pela execução das análises químicas dos tecidos dos moluscos bivalves.

Aos funcionários do Departamento de Áudio-Visual do Instituto de Geociências (IGc - USP) que se mostraram sempre prestativos.

Aos funcionários da biblioteca do Instituto de Geociências (IGc – USP) e do Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE – USP) pela atenção e colaboração sempre que solicitada.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais –
PROCAM-USP.

“A terra provê o suficiente para a necessidade de todos os
homens, mas não para a voracidade de todos”.

Mahatma Gandhi

Resumo

MARTINS, L. P. M. Valores de referência para metais potencialmente tóxicos em sedimentos e em moluscos filtradores no rio Ribeira de Iguape. 2012. 103p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

O alto da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape foi submetido a intensa atividade mineira, cujo objeto mineral principal era a obtenção de chumbo (Pb). Durante longo período as condições de exploração foram rudimentares, não havendo controle sobre o impacto ambiental gerado durante as fases de extração e beneficiamento do minério, cujos rejeitos (escória e concentrado) foram lançados por anos diretamente no rio Ribeira de Iguape. Com o propósito de se criar uma indicação clara do comprometimento ambiental ou não da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape quanto ao teor dos metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu, este trabalho exhibe resultados de valores que podem servir de referência em teor para estes metais. Para tanto, foram coletadas amostras de duas espécies de moluscos bivalves, *Anodontites tenebricosus* e *Corbicula fluminea* e de sedimento aluvionar, em uma porção localizada a montante das fontes de contaminação pelas atividades de mineração e fundição. Os moluscos foram coletados por exame tátil do substrato, seus tecidos foram separados das conchas, liofilizados e analisados em espectrômetro de massa (ICP/MS) e em espectrômetro de absorção atômica (AES). Os valores médios foram em sua maioria inferiores aos valores obtidos por outros autores em pontos localizados ao longo do rio Ribeira de Iguape sob a influência das atividades de mineração e fundição. Em relação às amostras de sedimento aluvionar estas foram separadas em duas porções, uma contendo sedimentos com minerais não magnéticos e a outra sedimentos com minerais magnéticos. Estas amostras foram tratadas granulometricamente e analisadas por fluorescência de raio X (FRX), a fim de se obter a concentração dos metais contidos em cada fração granulométrica. Nas amostras de sedimento não magnético, o composto químico em maior concentração foi SiO₂. Quanto aos metais potencialmente tóxicos aqui investigados, todos foram encontrados nestas amostras. Já em relação ao sedimento magnético, as amostras exibiram constituição química composta principalmente por Fe₂O₃. Os metais Pb, Cr, Zn e Cu, foram encontrados em maior concentração nas amostras referentes às frações granulométricas mais finas, sendo a concentração do Cr nitidamente mais elevada. A elevada concentração deste metal nas amostras de sedimento magnético, quando comparada com as obtidas nas amostras não magnéticas, pode indicar uma provável origem do Cr a partir do mineral cromita (FeCr₂O₄). Estes dados juntamente com informações contida na literatura específica, indicam que provavelmente a origem do Cr, Pb, Zn e Cu na bacia do rio Ribeira de Iguape possui origem geogênica. De maneira geral, as concentrações dos metais potencialmente tóxicos aqui verificadas, tanto nas amostras referentes às duas espécies de moluscos quanto nas amostras de sedimentos, são inferiores, em sua maioria, às obtidas em pontos ao longo do rio Ribeira de Iguape estudados por outros autores onde há influência das atividades de mineração, o que permite considerar esses dados como referência.

Palavras-chave: Valores de referência, metais potencialmente tóxicos, sedimento, bivalve límico.

Abstracts

MARTINS, L. P. M. Valores de referência para metais potencialmente tóxicos em sedimentos e em moluscos filtradores no rio Ribeira de Iguape. 2012. 103p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência Ambiental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Reference values to potentially toxic metals in sediments and mussels in the River Ribeira de Iguape

The Ribeira do Iguape River Basin (RIRB) was historically influenced by intense mining activities mainly related to lead (Pb) extraction. For many decades, such exploitation was conducted under rudimentary conditions without control of environmental impacts produced during the stages of ore extraction and beneficiation. Thus, mining wastes and metallurgical slags were directly discharged into the Ribeira de Iguape River, causing environmental contamination by metals. The present investigation has the purpose of developing reference values to some metals (Cd, Pb, Cr, Zn and Cu) to RIRB, in order to provide information that allow the environmental monitoring and the determination of environmental contamination to Ribeira do Iguape River Basin. To achieve that, samples of two bivalves species were collected: *Corbicula fluminea* and *Anodontites tenebricosus*. Besides, alluvial sediments from a site located upstream to the contamination sources for metals (mining and smelting activities) were also collected. For both species, soft tissues were firstly separated from their respective shells, freeze-dried and then analyzed in a mass spectrometer (ICP/MS) and atomic absorption spectrometer (AAS). Alluvial sediment samples were splitted into two aliquots, one containing magnetic minerals and another with sediment containing non-magnetic minerals. These samples were separated for particle size and analyzed by X-ray fluorescence (XRF) in order to obtain the metals concentrations for each class of particle size. For presence of metals in bivalves, concentrations were mostly lower than those reported by other authors along RIRB areas influenced by mining and smelting residues. In the non-magnetic sediment fraction, the prominent substance was SiO₂. Regarding to potentially toxic metals investigated in this study, all of them were found in such samples. On the other hand, in the magnetic sediment fraction, the prominent chemical was Fe₂O₃. Pb, Cr, Zn and Cu were found in highest concentrations in the finer grain fractions. The Cr concentration was noticeably high. The higher concentration of this metal in magnetic sediment fractions, when compared to the non-magnetic ones, may indicate a probable source of Cr, Pb, Zn e Cu from the mineral chromite (FeCr₂O₄). These data, together with that from specific literature, indicate that the origin of Cr at RIRB is probably natural. In general, the potentially toxic metals concentrations found in this study for both species of mussel and sediment are mostly lower than the concentrations obtained by others authors for other portions of Ribeira de Iguape River under influence of mining activities, thus, such results suggest that these concentrations may be considered as local reference values for RIRB.

Keywords: Reference Values, potentially toxic metals, sediments, limnic bivalve

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Região do Vale do Ribeira, pertencente aos Estados Paraná e São Paulo</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2 – Localização Bacia Hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul, com detalhe para áreas vegetadas e não vegetadas</i>	<i>24</i>
<i>Figura 3- Distribuição das Unidades de Conservação na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4 – Mapa Geológico da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul</i>	<i>28</i>
<i>Figura 5 – Distribuição da litologia no município de Adrianópolis e municípios vizinhos. Adaptado de Oliveira et al. (2002).....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 6 - Perfil longitudinal do rio Ribeira de Iguape e seus afluentes</i>	<i>38</i>
<i>Figura 7 – Efeitos nos organismos devido à deficiência ou excesso de metais</i>	<i>46</i>
<i>Figura 8 - Ponto de amostragem na Bacia do Rio Ribeira de Iguape.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 9 – Ponto de coleta em situação não perturbada – agosto de 2009</i>	<i>55</i>
<i>Figura 10 - Degradação do ponto de amostragem pela cheia do rio Ribeira de Iguape</i>	<i>56</i>
<i>Figura 11 - Exemplar de Guapuruvu (Schizolobium parahybaecom) com 30m de altura derrubado devido a cheia do rio Ribeira de Iguape, no local de coleta designado</i>	<i>56</i>
<i>Figura 12 - Degradação do local de amostragem pela cheia do rio Ribeira de Iguape</i>	<i>57</i>
<i>Figura 13 - Coleta de sedimento aluvionar.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 14 – Amostra e perfil de sedimento aluvionar</i>	<i>58</i>
<i>Figura 15 – Peneiras de inox utilizadas para a separação granulométrica das amostras, com detalhe para a organização das malhas</i>	<i>60</i>
<i>Figura 16 - Conjunto de peneiras sobre agitador.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 17 – Remoção das amostras de cada uma das peneiras</i>	<i>61</i>
<i>Figura 18 – panela Moinho de anéis e de ágata com amostra de sedimento</i>	<i>62</i>

<i>Figura 19 – Prensa automática para fabricação das pastilhas prensadas</i>	<i>63</i>
<i>Figura 20 – Anodontites tenebricosus. A – vista externa; B – vista interna.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 21 – Corbicula fluminea. A – exemplares espalhados de forma aleatória. B – exemplares separados de acordo com o tamanho.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 22 - Coleta manual dos bivalves Anodontites tenebricosus e Corbicula fluminea..</i>	<i>66</i>
<i>Figura 23 – Liofilização dos tecidos dos moluscos.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 24 – Tecido de Anodontites tenebricosus macerado e homogeneizado em almofariz de ágata</i>	<i>67</i>
<i>Figura 25 – Digestão ácida das amostras do tecido em sistema de microondas</i>	<i>68</i>
<i>Figura 26 – Mapa com a localização do ponto de amostragem dessa pesquisa e dos pontos estudados por Rodrigues et al (2011b) e et al (2012).....</i>	<i>82</i>

LISTA DE GRÁFICOS

<i>Gráfico 1- Dados de chuvas anuais no município de Ribeira - 2000 a 2011</i>	<i>35</i>
<i>Gráfico 2- Dados de chuvas mensais no município de Ribeira – 2010</i>	<i>36</i>
<i>Gráfico 3- Dados de chuvas mensais no município de Ribeira – 2011</i>	<i>36</i>
<i>Gráfico 4 - Teores dos metais potencialmente tóxicos encontrados nos dois perfis de sedimento aluvionar</i>	<i>71</i>
<i>Gráfico 5 - Comparação entre os metais potencialmente tóxicos (Cr, Pb, Zn e Cu) nas diversas frações granulométricas da amostra de sedimento não magnético analisada por FRX.....</i>	<i>76</i>
<i>Gráfico 6 - Comparação entre os metais potencialmente tóxicos (Cr, Pb, Zn e Cu) nas diversas frações granulométricas da amostra de sedimento magnético analisada por FRX</i>	<i>78</i>
<i>Gráfico 7 - Comparação da concentração do Cr entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético.....</i>	<i>79</i>
<i>Gráfico 8 - Comparação da concentração do Pb entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético.....</i>	<i>80</i>
<i>Gráfico 9 - Comparação da concentração do Zn observada entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético</i>	<i>80</i>
<i>Gráfico 10 - Comparação da concentração do Zn averiguada entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético</i>	<i>81</i>
<i>Gráfico 11 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cd no tecido de Anodontites tenebricosus</i>	<i>84</i>
<i>Gráfico 12 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Zn no tecido de Anodontites tenebricosus</i>	<i>84</i>
<i>Gráfico 13 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Pb no tecido de Anodontites tenebricosus.....</i>	<i>85</i>

Gráfico 14 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cr no tecido de Anodontites tenebricosus 85

Gráfico 15 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cu no tecido de Anodontites tenebricosus..... 86

Gráfico 16 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cd em tecido da Corbicula fluminea 88

Gráfico 17 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cu em tecido da Corbicula fluminea 88

Gráfico 18 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Pb em tecido da Corbicula fluminea..... 89

Gráfico 19 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Zn em tecido da Corbicula fluminea..... 89

Gráfico 20 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cr em tecido da Corbicula fluminea..... 90

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1- Análise química total dos sedimentos aluvionares (amostras T, M e B) por FRX. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 2 – Análise química total dos sedimentos aluvionares (amostras B1, M1 e T1) por FRX. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).</i>	<i>70</i>
<i>Tabela 3 - Constituição da amostra de topo: massa (g) e porcentagem (%) da porção não magnética e magnética em relação à amostra total</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 4 – Massa (g) e porcentagem das frações granulométricas obtidas após peneiramento da amostra do sedimento não magnético e magnético. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 5- Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento não magnético. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 6 - Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento não magnético. Valores expressos em ppm. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 7- Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento magnético. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 8 - Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento magnético. Valores expressos em ppm. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 9 - Valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de Anodontites tenebricosus por análise em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES)</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 10 - Comparação dos valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de Anodontites tenebricosus coletados no ponto (CR) com os valores obtidos por Rodrigues et al. (no prelo) em pontos sob a influência da atividade de mineração e fundição (IR, PT, IP e SI). Análise realizada em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES).</i>	<i>83</i>

Tabela 11 – Valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de Corbicula fluminea por análise em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES) 86

Tabela 12 – Comparação dos valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de Corbicula fluminea coletados no ponto (CR) com os pontos IR, PT, IP e SI estudados por Rodrigues et al. (no prelo). Análise realizada em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES)..... 87

SUMÁRIO

1 - Introdução	19
2 – Objetivos	22
3 - Caracterização do Meio Físico	23
3.1 – Localização da área	23
3.2 – Geologia	26
3.3 – Geomorfologia.....	31
3.4 – Clima.....	34
3.5 - Hidrologia	37
4 - Revisão Bibliográfica	39
4.1 - Histórico da mineração na região da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape	39
4.2 – Contaminação da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape por metais potencialmente tóxicos	41
4.3 - Metais potencialmente tóxicos.....	44
4.3.1 - Características Gerais	44
4.3.2- Metais potencialmente tóxicos nos sedimentos e nos organismos.....	47
5 - Materiais e métodos.....	53
5.1 – Sedimentos.....	57
5.1.1 - Coleta das amostras	58
5.1.2 - Preparação e Caracterização das amostras	59
5.1.3 – Análise química	61
5.2 - Moluscos bivalves	64
5.2.1 - Coleta e preparação das amostras.....	66

5.2.2 – Preparação das amostras	66
5.2.3 – Análise química dos tecidos	68
6 – Resultados	70
6.1 – Sedimento aluvionar.....	70
6.1.1 - Amostra topo (T), meio (M) e base (B)	70
6.1.2 - Amostra topo	71
6.2 – Moluscos Bivalves	81
6.2.1 - <i>Anodontites tenebricosus</i>	82
6.2.2 – <i>Corbicula fluminea</i>	86
7 – Discussão	91
7.1 – Sedimento	91
7.2 – Moluscos bivalves	92
7.2.1 – <i>Anodontites tenebricosus</i>	92
7.2.2 – <i>Corbicula fluminea</i>	94
8 – Conclusões	95
9 – Referências Bibliográficas	97

1 - Introdução

O desenvolvimento da sociedade humana está diretamente relacionado ao uso dos recursos naturais. Porém, a forma de extração bem como beneficiamento desses recursos tem provocado alterações nos ecossistemas, modificando suas estruturas e funcionamento. Esse procedimento muitas vezes acelera processos naturais, podendo causar sérias consequências ao meio ambiente e aos seres vivos.

A mineração intensifica o processo de liberação dos metais das rochas, uma vez que retira seu equilíbrio geoquímico promovido pela natureza (SALOMONS, 1995) e passa a disponibilizá-los de modo intenso no sistema supérgeo terrestre por ação antrópica. Esta prática pode resultar numa potente fonte de metais potencialmente tóxicos ao meio ambiente, visto que, muitas vezes essas atividades são desenvolvidas sem o cuidado necessário, sem uma destinação adequada de seus resíduos, acarretando na maioria das vezes processos de contaminação do solo e de corpos d'água. Procedimento desse tipo ocorre em diversas regiões, sendo um exemplo e foco dessa investigação o Vale do Ribeira.

Esta região, situada na divisa entre os Estados do Paraná e São Paulo, marcada pela presença de elementos geológicos próprios e especiais, foi palco de intensa atividade de mineração, com a exploração de nove minas, cujo foco de interesse principal era a obtenção de chumbo (Pb) e subsidiariamente, prata (Ag) e ouro (Au) associados com rejeitos contendo cobre (Cu), cádmio (Cd), arsênio (As), cromo (Cr) e zinco (Zn) como preferenciais (DAITX, 1996). As condições de mineração foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre o impacto ambiental gerado durante sua fase extrativa e de beneficiamento do minério.

Por aproximadamente 40 anos, a empresa responsável pelo beneficiamento e fundição dos minérios, lançou em dois pontos específicos (Mina de Panelas e Mina do Rocha) rejeitos de concentração mineral e escórias de fundição diretamente no leito do rio Ribeira de Iguape. Desta forma, este rio recebeu aproximadamente 5,5 t/mês de rejeitos, os quais continham elementos tóxicos como As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn (CASSIANO, 2001). Com o aumento da rigidez da legislação ambiental, essa prática foi proibida no início da

década de 90, porém a paralisação total das atividades de mineração e fundição da região ocorreu somente em 1995. Com isso, os rejeitos resultantes do processo de concentração do minério e estéreis da lavra a partir desta data foram então acumulados em forma de pilhas em locais abertos próximos à rede de drenagem, sem nenhum estudo ambiental para diminuir os riscos de contaminação. Devido à lixiviação destas pilhas, o rio continuou recebendo parte destes produtos, os quais podem promover a continuidade da contaminação mesmo depois de cessada as atividades mineiras (FRANCHI, 2004).

Diante deste cenário, inúmeros trabalhos foram produzidos enfocando este problema sobre diversas linhas (EYSINK et al., 1988; COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB, 1991; FERREIRA, 1994; MORAES, 1997; CORSI, 1999; TESSLER, 2001; CUNHA, 2003; SÍGOLO et al., 2003; FRANCHI, 2004; FIGUEIREDO, 2005; LOPES Jr., 2005; GUIMARÃES, 2007; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008 a, b; RODRIGUES et al., 2011a e b e RODRIGUES et al., 2012), grande maioria dos quais com o propósito de avaliar os efeitos tóxicos e o comportamento dos metais potencialmente tóxicos nesta bacia hidrográfica.

Pesquisas realizadas após a paralisação das atividades de mineração e fundição verificaram que com o passar dos anos os teores, principalmente de Pb, diminuíram consideravelmente nos sedimentos ativos de corrente, como comprovado pelo mapeamento geoquímico de baixa densidade realizado a partir das cabeceiras do rio até o município de Registro (LOPES, Jr., 2005). Entretanto, mesmo tendo ocorrido um decréscimo dos valores de metais potencialmente tóxicos nos sedimentos de corrente e na água, ficou comprovado, em estudo realizado por Guimarães (2007), que este sistema fluvial encontra-se fragilizado pela carga de resíduo de mineração recebida em seu corpo d'água, contrariamente a postulações de que essa drenagem encontra-se em processo natural de depuração. De acordo com Guimarães e Sígolo (2008b), foi observado que estes elementos estão migrando ao longo do curso da drenagem e neste processo estão sendo biodisponibilizados e interagindo com moluscos filtradores.

Embora seja de conhecimento a existência de inúmeras pesquisas nesta bacia hidrográfica com diversos enfoques, há poucos trabalhos que abordam os valores naturais dos metais potencialmente tóxicos (condições geogênicas de acumulação). Esses dados são de extrema importância para afirmar se os compartimentos do rio Ribeira de Iguape

estão ou não contaminados bem como verificar se a concentração dos metais potencialmente tóxicos que estão sendo acumuladas nos tecidos dos moluscos bivalves é oriunda do descarte de resíduos de mineração e fundição (rejeitos e escória de fundição).

Nessa pesquisa foram avaliados os valores dos metais Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Cádmio (Cd) em amostras de sedimentos e de moluscos filtradores coletados a montante das fontes de contaminação pelas atividades de mineração. Estes metais foram selecionados pelo fato de existir na literatura trabalhos sobre a contaminação desta bacia hidrográfica por esses metais através das atividades de mineração, com exceção do cromo, em que sua escolha baseou-se na existência de trabalhos sobre sua alta concentração em toda a bacia hidrográfica, possivelmente provenientes das rochas (metamáficas/ultramáficas e complexo alcalino/ultrabásico).

O desenvolvimento dessa dissertação teve a vinculação de projetos de Auxílio Individual à pesquisa cuja identificação foi: FAPESP 2009/52762-6 (ABESSA, 2011) e CNPq 472086/2007-3 (SIGOLO, 2010), formando assim uma equipe com pesquisadores da USP, incluindo o Instituto de Geociências - IGc e o Departamento de Geotecnia da USP de São Carlos, e por pesquisadores da UNESP de São Vicente, os quais se envolveram diretamente com os aspectos da contaminação do rio Ribeira de Iguape por análise de sedimentos e de bioindicadores.

2 – Objetivos

Esta pesquisa teve como objetivo principal obter as concentrações químicas geogênicas dos elementos cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), zinco (Zn) e cobre (Cu) em sedimento aluvionar e em duas espécies de moluscos bivalves *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) e *Corbicula fluminea* (Müller, 1774), coletados numa porção do rio Ribeira de Iguape localizada a montante das minas do Rocha e Panelas. Concentrações essas a serem utilizadas como valores de referência para estes metais nos sedimentos e organismos dessa bacia hidrográfica a fim de distinguir as concentrações naturais das originadas pelas atividades de mineração e fundição lançadas diretamente no leito do Rio Ribeira de Iguape.

Dentro desse objetivo principal, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- Comparar as concentrações dos metais obtidas no sedimento aluvionar com as determinadas em amostras coletadas em locais com influência da atividade de mineração realizada por outros autores, e verificar se aquelas podem ser empregadas como valores de referência;
- Comparar as concentrações dos metais encontradas nos tecidos das espécies de moluscos *Anodontites tenebricosus* e *Corbicula fluminea* coletadas em local sem a influência das atividades de mineração com concentrações obtidas por outros autores, para essas duas espécies coletadas em pontos localizados a jusante das minas, e averiguar se aquelas concentrações poderão ser utilizadas como valores de referência. Estes valores são de grande importância para determinar a real contaminação destes organismos, visto que parte destes moluscos é consumida por algumas comunidades ribeirinhas e por algumas espécies de peixes e aves, conduzindo assim esses metais para a cadeia alimentar;
- Identificar a provável origem do cromo, tendo em vista que este tem pouca ou nenhuma relação com as atividades mineiras.

3 - Caracterização do Meio Físico

3.1 – Localização da área

A presente pesquisa foi realizada na Bacia Hidrográfica do rio Ribeira de Iguape. A região compreendida por esta bacia juntamente com o Complexo Estuarino Lagunar de Iguape – Cananéia – Paranaguá é também conhecida como Vale do Ribeira. O Vale do Ribeira está localizado entre os estados de São Paulo e Paraná, compreendendo regiões do sudeste do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná (**figura 1**). Segundo o Instituto Socioambiental (2008), a área dessa bacia hidrográfica corresponde a 28.306 km², sendo que deste total, 60,5% corresponde ao estado de São Paulo e 39,5% ao estado do Paraná.

Figura 1 – Região do Vale do Ribeira, pertencente aos Estados Paraná e São Paulo
Adaptado de Instituto Socioambiental (2008)

Esta bacia abrange 32 municípios, dos quais 23 estão localizados no estado de São Paulo. Também está dividida em 13 sub-bacias, sendo que a região em estudo pertence à sub-bacia Alto Ribeira.

De acordo com a legislação estadual nº 7.663 de dezembro de 1991 (SÃO PAULO, 1991), que estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, o Estado de São Paulo foi dividido em 22 Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos – UGRHI's, sendo a UGRHI 11 correspondente a Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul (**figura 2**).

Figura 2 – Localização Bacia Hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul, com detalhe para áreas vegetadas e não vegetadas

Adaptado de Dalmas (2008)

O Vale do Ribeira é marcado por grande diversidade social, ambiental e cultural. A maior parte das comunidades quilombolas do estado de São Paulo encontra-se nesta região. Apesar de ter sido intensamente explorada no período colonial e imperial, atualmente é constituída pelo maior remanescente de Mata Atlântica preservado do Brasil, ou seja, dos 7% que restaram deste bioma, 21% estão localizados no Vale do Ribeira (INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL, 2008).

A **figura 3** exibe a área da bacia do rio Ribeira de Iguape correspondente a Unidades de Conservação (UC). Segundo relatório realizado pelo Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (COMITÊ DE BACIAS HIDROGRÁFICAS - RIBEIRA, 2011), existem onze unidades de conservação de proteção integral nesta bacia, sendo oito parques estaduais e três estações ecológicas, e seis unidades de uso sustentável, das quais três são Áreas de Proteção Ambiental (APAs) e três Áreas de Relevante Interesse Ecológico (ARIEs).

Figura 3- Distribuição das Unidades de Conservação na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape
Adaptado de Marques (2005).

3.2 – Geologia

A evolução geológica da bacia do rio Ribeira de Iguape pode ser sintetizada em três grandes momentos, de acordo com o Centro Tecnológico da Fundação Paulista de Tecnologia e Educação - CETEC (2002). O primeiro é marcado por um processo orogênico, ou seja, movimento das placas tectônicas (dobramentos, falhas), durante o período Pré-Cambriano, com idades entre 650 e 540 Ma, que originaram o cinturão Ribeira. O segundo, ao final desse período com o resfriamento do cinturão Ribeira, a região passa a fazer parte de um antigo supercontinente, o Gondwana, com um longo período de estabilidade tectônica que durou até o Mesozóico. No período gondwânico ocorrem a deposição das Formações Furnas e Ponta Grossa no extremo oeste da bacia do Ribeira no Estado do Paraná, durante o Devoniano. O terceiro momento é marcado pela ruptura do Gondwana, e a conseqüente separação entre América do Sul e África, durante a Era Mesozóica, entre o Jurássico e o Cretáceo, sendo representado pela formação de importantes diques de rochas básicas com orientação NW, denominado de alinhamento de Guapiara, e grandes corpos aproximadamente circulares de rochas ígneas alcalinas, como os de Jacupiranga, Juquiá e Pariqüera-Açu. A evolução tectônica, sedimentar e geomorfológica, que se segue durante a Era Cenozóica, é marcada pela separação dos continentes e a evolução da margem continental brasileira.

Desta forma, a estruturação geológica desta bacia caracteriza-se por apresentar: embasamento Cristalino (I); rochas magmáticas mesozóicas (II) e sedimentação cenozóica (III).

I) Segundo Campanha e Sadowski (1999) o embasamento Cristalino é constituído por:

- conjunto de rochas metamórficas de baixo a médio grau, com protólitos sedimentares e/ou vulcânicos, estruturação complexa, com idades variando entre 1.400 a 540 Ma. Compreendem uma grande variedade de rochas metamórficas, como filitos, ardósias, xistos, metacalcários, metarenitos, metaconglomerados, metabásicas, metamargas, entre outras;

- conjunto de rochas gnáissico – migmatíticas, orto- e paraderivadas, de grau metamórfico médio a alto, e idades relativas entre 1.800 a 2.200 Ma;
- conjunto de rochas granitóides neoproterozóicas, o qual intrude as litologias anteriores.

O Embasamento Cristalino compreende um megacinturão formado no final do Pré-Cambriano, pela colisão de blocos continentais e microcontinentais.

Nas margens dos blocos formaram-se bacias sedimentares, com preenchimento posteriormente metamorfizado, deformado e deslocado em dois ciclos maiores, que representam as faixas metamórficas com características de terrenos alóctones dentro do cinturão (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

Essas rochas metamórficas pertencem ao Grupo Açungui, Formação Setuva, Complexo Turvo-Cajati e Complexo Costeiro.

II) As rochas magmáticas mesozóicas compreendem o alinhamento de Guapiara que se manifesta como um feixe de diques de diabásio, com orientação NW, delimitado pelas cidades de Jacupiranga e Juquiá. Compreende corpos tabulares, verticais, com espessuras que podem alcançar até dezenas de quilômetros (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

III) A sedimentação Cenozóica é compreendida pela região do baixo vale do Ribeira, que é um dos mais extensos sítios de sedimentação cenozóica do Estado de São Paulo. É composta por quatro unidades geológicas, originadas em ambientes continentais e marinhos, formação Pariquera-Açu, formação Cananéia, Sedimentos Continentais Indiferenciados e Sedimentos Aluvionares (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

A **figura 4** exhibe o mapa geológico da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul.

Figura 4 – Mapa Geológico da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul
Adaptado de Dalmas (2008).

A porção do Vale do Ribeira localizada no Estado do Paraná é constituída principalmente pelas seguintes formações e litologias: complexos granitóides; dolomitos e carbonatos com baixo grau metamórfico; rochas vulcano-sedimentar, com domínio de rochas psamo-pelíticas com médio e baixo grau metamórfico; carbonatos e rochas psamo-pelíticas; gnaisses variados, xistos e quartzitos de baixo a médio grau metamórfico e metabrechas, metaconglomerados e metapelitos (OLIVEIRA et al., 2002). Na **figura 5** é exibida a litologia encontrada no município de Adrianópolis (PR) e municípios vizinhos.

Os aspectos geológicos possuem um importante papel na geomorfologia, na pedologia, no aproveitamento dos recursos minerais e hídricos (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002). Todas essas características geológicas apontadas acima foram essenciais na história da Bacia do rio Ribeira de Iguape, uma vez que proporcionaram uma intensa atividade de mineração.

Figura 5 – Distribuição da litologia no município de Adrianópolis e municípios vizinhos. Adaptado de Oliveira et al. (2002)

3.3 – Geomorfologia

Segue abaixo uma breve apresentação dos aspectos geomorfológicos referentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape baseada no mapa geomorfológico do Estado de São Paulo, elaborado pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1981).

O relevo desta bacia constitui-se por duas unidades fisiográficas, Planalto Atlântico e Província Costeira, sendo a maior parte ocupada pela Província costeira (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

A porção de Planalto Atlântico, encontrada nos limites setentrionais da UGRHI, é composta por terras altas que ocupam a posição de cimeira nos interflúvios e limites da UGRHI. Entre as altitudes de 600 e 1.000m do Planalto Atlântico, são encontradas quatro zonas geomorfológicas: Planalto Paulistano, Planalto de Ibiúna, Planalto de Guapiara e Planalto do Alto Turvo.

A Província Costeira é drenada diretamente para o mar e constitui o rebordo do Planalto Atlântico. Possui enorme complexidade de formas de relevo e na região serrana forma escarpas abruptas e festonadas, desenvolvidas ao longo de anfiteatros sucessivos, separados por espigões. Para formar o desnível que chega a atingir em média 800m, a faixa da escarpa apresenta larguras variáveis entre 3 a 5 km Esta província é constituída por três zonas: Serrania Costeira, Morraria Costeira e as Baixadas Litorâneas (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

A zona de Serrania Costeira é constituída por vales profundos e encaixados, com grandes amplitudes topográficas. É subdividida em cinco subzonas (Serra de Paranapiacaba, Serra de Itatins, Serra do Mar, Serrania do Ribeira e Planaltos Interiores), merecendo maior destaque a Serra de Paranapiacaba, que constitui a extensa e contínua vertente norte da Bacia do Rio Ribeira de Iguape e a faixa de cristas paralelas da região Ribeira-Apiá-Iporanga.

A zona de Morraria Costeira ocupa a região central do Vale e do Baixo Ribeira, no sopé dos relevos montanhosos da Serrania Costeira. Raramente alcançam elevações acima de 100 a 200 m do nível do mar. É composta principalmente por colinas, morrotes e morros

que se destacam da planície costeira e das planícies aluviais no trecho inferior do rio Ribeira de Iguape.

As Baixadas Litorâneas são constituídas pelas Planícies Costeiras, pelos Manguezais e Terraços Marinhos, porém são expressivos somente no trecho final de Iguape. Agrupam áreas de relevo plano ou colinoso que sofreram influência direta da sedimentação marinha ou fluvial do rio Ribeira de Iguape.

O quadro abaixo exhibe as zonas, subzonas e as principais formas de relevo encontradas na Província Costeira e no Planalto Atlântico.

Quadro 1 – Formas de relevo predominante no Planalto Atlântico e Província Costeira (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

Unidade fisiográfica	Zonas	Subzonas	Formas predominantes de relevo
Planalto Atlântico	- Planalto Paulistano - Planalto de Ibiúna - Planalto de Guapiara - Planalto de Alto Turvo	Morraria de Embu	- Planícies aluviais - Morrotes Baixos - Mar de Morros - Morros com Serras Restritas - Serras alongadas
Província Costeira	Serrania Costeira	- Serra de Paranapiacaba - Serra de Itatins - Serra do Mar - Serrania de Ribeira - Planalto Interiores	- Planícies aluviais - Morros com Serras Restritas - Serras alongadas - Montanhas com Vales Profundos - Morros em Áreas de Sumidouros - Escarpas Festonadas - Escarpas com Espigões Digitados
	Morraria Costeira		- Planícies Aluviais - Colinas Isoladas - Morrotes em Meia Laranja - Morros de Topos Achatados - Mar de Morros - Morros com Serras Restritas - Morros Paralelos - Morros Isolados - Serras Alongadas - Montanhas
	Baixadas Litorâneas		- Planícies Costeiras - Terraços Marinhos - Mangues

Diferentemente do litoral norte do estado, no Vale do Ribeira e litoral Sul, o limite da Província Costeira com o Planalto Atlântico é recuado dezenas de quilômetros para dentro do continente, devido à erosão regressiva do Ribeira (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

Por meio de estudos de sensoriamento remoto na linha de costa na foz do rio Ribeira de Iguape/desembocadura lagunar da Barra do Icapara, Kawakubo (2009) observou que os processos erosivos e deposicionais são extremamente dinâmicos podendo ocorrer mudanças geomorfológicas nessa rede de drenagem a curto intervalo de tempo.

3.4 – Clima

De maneira geral, o clima da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Litoral Sul pode ser classificado como tropical úmido, com ligeira variação entre as zonas costeiras e a serra de Paranapiacaba (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

A precipitação média desta região é de aproximadamente 1.400 mm/ano, sendo que na parte inferior da bacia é de aproximadamente 1.900 mm/ano.

De acordo com o sistema de Köppen, baseado em dados mensais pluviométricos e termométricos, a Bacia do rio Ribeira de Iguape abrange três tipos climáticos distintos. Este sistema considera um grupo de letras para nomear os grandes grupos climáticos, subgrupos e subdivisões para caracterizar situações específicas. Desta forma, cinco por cento da bacia é constituída por clima tropical úmido sem estação seca representado pela sigla Af, 50% é formado por clima subtropical úmido com verão quente (Cfa) e 45% restantes pelo clima subtropical úmido com verão seco (Cfb). Entretanto, esses limites não são perfeitamente definidos nem fixos, variam anualmente (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002).

Esta região é marcada por um período mais chuvoso que vai de setembro a março, sendo janeiro o mês de maior pluviosidade, seguido por fevereiro e março. No período entre os meses de abril e agosto a precipitação média é em torno de 50 mm, sendo agosto o mês de menor pluviosidade.

A bacia do rio Ribeira de Iguape sofre influência da ação das massas de ar e das perturbações frontais que atingem a costa brasileira, ao sul da Bahia. A região, na maior parte do tempo, está sob a ação da massa de ar Tropical Atlântica, controlada pelo anticiclone subtropical semipermanente do Atlântico Sul. Porém também sofre influência da massa de ar Polar Atlântica, resultante da circulação meridiana. O contato dessa massa de ar com a massa Tropical Atlântica forma a Frente Polar Atlântica por fortes precipitações na Serra do Mar (CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO, 2002). Em adição pode-se notar o forte contraste na compilação histórica dos índices pluviométricos obtidos da Rede Básica do Estado de São Paulo, operada pelo DAEE – Departamento de Águas e Energia Elétrica, referentes à

observação e coleta dos dados no período compreendido entre os anos de 2000 a 2011 no município de Ribeira, localizado na cabeceira do Rio Ribeira de Iguape (**gráfico 1**). Recentemente, dois episódios de intensa precipitação, elevaram o nível do rio Ribeira de Iguape a valores próximos de 12 metros em algumas ocupações de sua zona ribeirinha (o primeiro em outubro de 2010 e o segundo nos dias 01 e 02 agosto de 2011).

Gráfico 1- Dados de chuvas anuais no município de Ribeira - 2000 a 2011

Dados da Rede Básica do Estado de São Paulo, operada pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE, 2011).

O **gráfico 2** exibe a quantidade de chuva total mensal durante o ano de 2010. Nota-se uma elevada quantidade de chuva durante os meses de janeiro, março, outubro e dezembro.

Gráfico 2- Dados de chuvas mensais no município de Ribeira – 2010

Dados da Rede Básica do Estado de São Paulo, operada pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE, 2011).

O **gráfico 3** mostra a quantidade total de chuva mensal no município de Ribeira durante o ano de 2011. É importante destacar que a quantidade total de chuva durante o mês de agosto foi de 187,1. Porém desse valor, 75,8 mm e 36,8 mm são referentes aos dias 1 e 2, respectivamente (DAEE, 2011).

Gráfico 3- Dados de chuvas mensais no município de Ribeira – 2011

Dados da Rede Básica do Estado de São Paulo, operada pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE, 2011).

3.5 - Hidrologia

O rio Ribeira de Iguape, no início do curso, recebe a denominação de Ribeirinha. Este continua seguindo sentido NE até encontrar o rio Açunguí, no município paranaense de Cerro Azul, a uma altitude de 380 m, onde ocorre forte pluviosidade e densa cobertura vegetal. A partir desse ponto recebe o nome de Ribeira de Iguape (COMITÊ DE BACIA HIDROGRÁFICA - RIBEIRA, 2011).

Neste primeiro trecho o rio atravessa um relevo constituído por declives acentuados, recebendo afluentes encachoeirados. A seguir, em uma extensão de aproximadamente 150 km, o rio Ribeira de Iguape penetra uma região menos acidentada, porém apresenta ainda neste trecho algumas cachoeiras. Após receber o rio Pardo, nas proximidades de Itaoca, o rio Ribeira de Iguape atravessa áreas pouco onduladas até chegar à planície costeira. De Itaoca até sua foz, o rio adquire um comportamento meândrico, devido ao alargamento gradativo da planície. Por fim, suas águas deságuam no oceano Atlântico, na região do complexo estuarino lagunar de Iguape-Cananéia (COMITÊ DE BACIA HIDROGRÁFICA - RIBEIRA, 2011). A **figura 6** exibe o perfil longitudinal do rio Ribeira de Iguape e seus afluentes, o qual foi traçado a partir de cartas topográficas 1:50.000 (SANTANA, 2008). Por meio deste perfil observa-se que todos os afluentes do rio Ribeira de Iguape possuem como característica regime hídrico encachoeirado para o setor aqui analisado.

O rio Ribeira de Iguape é o único grande rio do estado de São Paulo que deságua no oceano, as outras grandes bacias, por terem suas nascentes na Serra do Mar, correm para o rio Paraná ou para o estado do Rio de Janeiro (COMITÊ DE BACIA HIDROGRÁFICA - RIBEIRA, 2011). As características dessa bacia hidrográfica são determinadas por vários fatores físicos relacionados, como geomorfologia, clima úmido com fortes precipitações, altas temperaturas, baixa evaporação, vegetação exuberante e características geológicas determinando uma rede de drenagem extremamente densa.

Figura 6 - Perfil longitudinal do rio Ribeira de Iguape e seus afluentes
Santana (2008)

4 - Revisão Bibliográfica

4.1 - Histórico da mineração na região da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape

A região compreendida pela Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape foi considerada uma promissora província mineral, devido ao grande número de depósitos e ocorrência de diversos minerais. Segundo Daitx (1996), esta região era composta por depósitos de chumbo-prata, ouro, cobre, rochas carbonáticas, fluorita, barita, calcita, esfalerita, cassiterita, wollastonita, scheelita e rochas ornamentais.

Durante o período de 1918 a 1995, esta região foi palco de uma intensa atividade mineira. Os primeiros registros formais da exploração econômica correspondem ao ano de 1918, data do manifesto da mina de Furnas, na qual começa a produzir um minério composto por galena argentífera para exportação à Espanha durante a Primeira Guerra Mundial (ROCHA, 1973).

A produção de minério de chumbo-prata-zinco na região atingiu aproximadamente três milhões de toneladas (equivalente a aproximadamente 210.000t de chumbo e 240t de prata), referentes a nove minas, das quais seis estão localizadas no Estado do Paraná (Panelas, Rocha, Barrinha, Perau, Canoas e Paqueiro) e três no Estado de São Paulo (Furnas, Lajeado e Espírito Santo) (DAITX, 1996).

Segundo Fleischer (1976) as principais mineralizações de sulfetos de metais básicos encontradas no Vale do Ribeira podem ser agrupadas em dois modelos: tipo Perau e tipo Panelas. O tipo Perau compreende mineralizações estratiformes de sulfetos maciços hospedados em sedimentos carbonáticos. Já as mineralizações tipo Panelas correspondem a depósitos compostos por sulfetos filonares encaixados em rochas carbonáticas. As jazidas do tipo Perau são representadas principalmente pelas minas de Perau, Canoas e Araçazeiro e do tipo Panelas pelas minas de Panelas, Rocha, Barrinha e Furnas.

As minas de Panelas e Rocha foram responsáveis pela maior produção de chumbo do Vale do Ribeira. A mina de Panelas, localizada a 12 km de Adrianópolis às margens do

rio Ribeira de Iguape, foi descoberta durante a década de 30, sua exploração iniciou-se em 1938 de forma intermitente e de 1947 até o fim da década de 80 de forma contínua quando foi paralisada (CASSIANO, 2001). Já a mina do Rocha localiza-se no município de Cerro Azul – PR, a 24 km de Adrianópolis às margens do ribeirão do Rocha, afluente do rio Ribeira de Iguape. Esta jazida foi descoberta por volta de 1939 e sua exploração ocorreu de 1956 até 1995 quando foi paralisada devido ao fechamento da metalurgia da usina de Panelas, que processava todo o concentrado da região (MORAES, 1997).

Por volta de 1945 foi implantado um Complexo minero-metalúrgico operado pela Plumbum S/A Indústria Brasileira de Mineração, na área da mina de Panelas, localizada em Adrianópolis (PR). Tornou-se responsável pelo refino de toda a produção das minas da região e a partir de 1975 começou a receber concentrados de chumbo de outros locais, como dos EUA, Peru, Bolívia, Chile e Colômbia (MORAES, 1997).

Devido a condições rudimentares em que foram desenvolvidas as atividades de mineração, sem estudos ambientais para controle dos impactos gerados, alguns rios da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape apresentam poluição por chumbo e outros metais associados devido ao lançamento direto no rio dos rejeitos de concentração do minério e de escórias da fundição (CASSIANO, 2001).

Apenas nos últimos anos da produção foi exigido certo controle ambiental devido à maior rigidez no cumprimento das leis e o aumento de pressões dos órgãos ambientais. Desta forma, a partir de 1992 até o fechamento das minas, esses dois tipos de resíduos foram depositados nas imediações da Mina de Panelas. Segundo Franchi (2004), inúmeras pilhas contendo rejeitos resultantes do processo de concentração do minério e estéreis da lavra foram acumuladas nos locais onde estavam instaladas as plantas de concentração do minério e metalurgia, condições essas que favoreceram seu carreamento e lixiviação em direção ao subsolo e rede de drenagem. Durante o período de extração, tratamento e siderurgia do minério dessas duas minas e de outras associadas ao complexo de minerações de galena argentífera do alto Ribeira, nas instalações da antiga Plumbum, todos os resíduos (escória e rejeito da concentração eram lançados diretamente no rio Ribeira de Iguape. Com relação a mina do Rocha, o rejeito da concentração ali gerado, era lançado diretamente no ribeirão do Rocha, afluente de primeira ordem do rio Ribeira de Iguape.

Em meados de 1995, as atividades de mineração e fundição na região se encerraram, entretanto, devido à inadequada destinação dos rejeitos resultantes do processo de concentração do minério e estéréis da lavra, os rios continuaram recebendo metais mesmo após o encerramento das atividades das minas.

Guimarães (2007) estudou as concentrações químicas presentes nas pilhas de rejeito da mina do Rocha, rejeitos da concentração da Plumbum e de escórias de fundição. O rejeito proveniente da mina do Rocha apresentou as seguintes concentrações médias: 9.435,27 mg/Kg de Pb, 429,09 mg/kg de Zn, 421,82 mg/kg de Cu e 117,45 mg/kg de Cr. As amostras dos rejeitos da concentração da Plumbum apresentaram concentrações médias de 8.817mg/kg de Zn, 6.366,70 mg/kg de Pb, 110,90mg/kg de Cu e 42,10 mg/kg de Cr. A escória apresentou teores extremamente elevados de Zn (média de 118.004,33 mg/kg) e Pb (média da ordem de 34.018,00 mg/kg). O valor médio de Cu foi de 2.730,33 mg/kg e o de Cr foi de 214,17 mg/kg (GUIMARÃES, 2007). Segundo a mesma autora, com base nestes valores, em um primeiro momento, estes resíduos podem ser classificados como resíduos perigosos “Classe I”, visto que exibiram valores superiores ao permitido para resíduos sólidos contido na NBR 10.004, elaborada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (2004).

4.2 – Contaminação da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape por metais potencialmente tóxicos

Com base no histórico da mineração no Vale do Ribeira, diversos autores realizaram pesquisas para estudar a contaminação por chumbo e metais associados nesta bacia hidrográfica.

Em pesquisas realizadas por Eysink et al. (1988) sobre a contaminação por metais no Ribeirão do Rocha devido à influência das atividades de mineração de chumbo provenientes da mina homônima, foi constatado que essa área é um dos pontos mais críticos de contaminação dos sedimentos, devido principalmente às minerações de chumbo, prata e zinco a céu aberto, minerações subterrâneas e usinas de beneficiamento do Alto Vale. Corroborando com os autores, Ferreira (1994) em pesquisa na mesma área, na qual abordou

os aspectos da geoquímica ambiental, observou concentrações de chumbo, cobre e zinco extremamente elevadas nos sedimentos de corrente, quando comparadas com os limites toleráveis para a preservação da vida aquática. Neste mesmo estudo, o autor constatou que o principal foco da contaminação nas drenagens eram as pilhas de minério concentrado, seguido pelas pilhas de rejeito e minério cominuído.

Moraes (1997) estudou o transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, em um trecho com cerca de 350 km, entre o ribeirão do Rocha e o município de Iguape. Nesse estudo, o autor observou que as concentrações de chumbo entre os pontos de coleta em Itapeúnas e o encontrado no canal do Valo Grande diminuíram. Segundo o autor, este comportamento foi associado ao efeito diluidor promovido pela contribuição dos demais corpos d'água afluentes ao longo do rio Ribeira de Iguape.

Corsi (1999) pesquisou a dispersão de metais pesados em águas e sedimentos de corrente provindos de mineralizações de chumbo-zinco-prata nas áreas de influência das jazidas de Canoas, Perau e Barrinha. A partir desse estudo, constatou-se que a origem dos metais nos sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape está relacionada com a mineração do Alto Vale. O transporte destes metais nos sedimentos de corrente ocorre principalmente associado com óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e carbonatos.

Cassiano (2001) realizou caracterizações químicas, mineralógicas e toxicológicas dos resíduos e experimentos que simularam a permanência destes rejeitos nas pilhas quando estas eram inundadas. A partir desses estudos, a autora concluiu que a forma de disposição das pilhas é totalmente inadequada bem como sua submersão, pois propiciaria a liberação de metais para a água, podendo colocar em risco a sobrevivência de organismos pertencentes à base da cadeia alimentar.

Cunha (2003) a partir de estudo sobre a contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, concluiu que as atividades de mineração e refino do minério de chumbo afetaram populações infantis residentes nos municípios do Alto Vale do Ribeira, principalmente as residentes na Vila Mota e Capelinha, no município de Adrianópolis, nas quais foram observados teores acima de 100 mg.dL^{-1} de chumbo no sangue em aproximadamente 60% da população estudada. Um fator importante associado a essa exposição é a proximidade dessas vilas à antiga refinaria da Plumbum.

Em estudos realizados por Sígolo et al. (2003) sobre os metais pesados em sedimentos ativos de corrente no rio Ribeira de Iguape, nos trechos entre os municípios de Iporanga e Sete Barras, avaliaram que estes sedimentos presentes aproximadamente 150 km a jusante das áreas das minas, apresentaram teores de metais prejudiciais à vida aquática.

Pesquisa realizada por Figueiredo (2005) revelou que apesar das atividades de mineração e metalurgia no Vale do Ribeira tenham sido encerradas em 1995, a população do Alto Vale do Ribeira ainda convive com fontes de contaminação ambiental, principalmente de chumbo e arsênio, originadas da extração, beneficiamento e refino do mineral. O autor observou que os maiores níveis de exposição humana por Pb ocorreram nas comunidades localizadas nas proximidades da antiga refinaria Plumbum, município de Adrianópolis – PR, devido ao fato de ocorrer emissões de metais potencialmente tóxicos para a atmosfera durante décadas de funcionamento da empresa e subsequentemente deposição dos particulados, causaram a contaminação dos solos da região.

Lopes Jr. (2005) elaborou o Atlas Geoquímico do Vale do Ribeira, por meio do mapeamento geoquímico de baixa densidade realizado desde as cabeceiras do rio até o município de Registro, cobrindo toda a extensão da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape. Para tanto, foram analisadas as concentrações de dez óxidos e vinte e um elementos traços em duas frações granulométricas (<180 μ m e <63 μ m) de sedimentos de corrente, provenientes de 187 pontos de amostragem distribuídos ao longo de toda a bacia hidrográfica.

Guimarães (2007) a partir de estudos sobre resíduos, sedimentos e organismo biomonitor no rio Ribeira de Iguape, conclui que este rio não está sofrendo processos naturais de depuração. De acordo com Guimarães e Sígolo (2008a), os metais, tanto os oriundos das pilhas de resíduos dispostas diretamente no solo como os anteriormente lançados diretamente na drenagem, continuam sendo carregados ao longo do rio até sua foz, por meio dos sedimentos em suspensão. Também foi constatado, em outro estudo realizado pelos mesmos autores, que estes metais estão sendo biodisponibilizados e interagindo com moluscos bivalves (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b).

Rodrigues et al (2012) investigaram a contaminação pelos metais Pb, Cd, Cr e Zn no rio Ribeira de Iguape por meio da análise do tecido do molusco bivalve *Anodontites*

tenebricosus. Os resultados exibiram altas concentrações de chumbo, principalmente no município de Iporanga, mostrando que esse metal está sendo biodisponibilizado.

4.3 - Metais potencialmente tóxicos

4.3.1 - Características Gerais

Elementos associados à poluição e toxicidade, como o Chumbo (Pb), Cádmio (Cd), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) são comumente denominados como “metais pesados” (ALLOWAY; AYRES, 1993). De acordo com o *International Union of Pure and Applied Chemistry* (2002), a definição correta do termo “metais pesados” pode estar relacionada com a densidade, peso atômico ou número atômico. O termo “metal pesado” é muitas vezes utilizado de maneira errônea, normalmente associado à toxicidade ou ecotoxicidade de metais e semimetais. Os metais e semimetais devem ser tratados separadamente de acordo com suas características químicas, de seus efeitos sobre os organismos do ponto de vista de sua toxicidade e de suas características toxicológicas individuais.

Diferentemente da maioria dos poluentes orgânicos, os metais ocorrem naturalmente nos minerais e rochas e dessa forma há uma concentração específica natural nos solos e nas rochas a qual é denominada de *background*. Esse valor dado em diversas formas de concentração desses elementos são encontrados em solos, sedimentos, águas e organismos vivos. Portanto, a simples presença do metal não significa contaminação, sendo a concentração relativa essencial para esta confirmação (ALLOWAY; AYRES, 1993). Por esta razão, nesta pesquisa optou-se pela denominação de metais potencialmente tóxicos, visto que a toxicidade desses metais está diretamente relacionada com sua concentração.

Uma importante característica desses elementos é a tendência em formar ligações reversíveis com um grande número de compostos. Estes elementos não são biodegradáveis e participam do ciclo ecobiológico global no qual a água tem papel principal (TOMAZELLI, 2003). Estes metais reagem com ligantes presentes nas membranas o que lhes confere as propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica e persistência no ambiente, podendo causar sérios problemas aos organismos vivos. O processo de

bioacumulação é responsável pela concentração destes elementos nos organismos e a biomagnificação destes metais é uma das formas pela qual estes atingem altas concentrações na biota, visto que os níveis aumentam progressivamente ao longo da cadeia trófica, atingindo níveis elevados nos organismos predadores que ocupam o topo da cadeia alimentar (BAIRD; CANN, 2011).

Os processos de bioacumulação e biomagnificação se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para a espécie humana. A persistência no ambiente garante que os efeitos continuem ao longo do tempo mesmo depois de cessada suas emissões (TAVARES, 1992).

Alguns metais, como o Cu e o Zn, são essenciais aos organismos visto que são constituintes de enzimas e outras proteínas fundamentais para realização de suas funções metabólicas. Desta forma, a ingestão deficiente destes metais resultará na escassez de enzimas, acarretando deficiências metabólicas. Porém quando em altas concentrações, esses elementos tornam-se tóxicos. Outros metais não possuem função bioquímica nos organismos, sendo chamados de elementos não essenciais, como o Pb e o Cd. A diferença desses elementos para os elementos essenciais é que aqueles causam toxicidade quando encontrados em concentrações que excedam a tolerância do organismo, mas não causam doenças por deficiência em baixas concentrações, como no caso dos elementos essenciais (TAVARES, 1992; ALLOWAY; AYRES, 1993). A **figura 7** exibe por meio das curvas de dose-resposta, os efeitos causados pela deficiência e excesso dos metais essenciais e não essenciais ao organismo.

**Figura 7 – Efeitos nos organismos devido à deficiência ou excesso de metais
a) essenciais e b) não essenciais**

Adaptado de FÖRSTNER & WITTMANN (1983)

Em relação ao aporte dos metais nos sedimentos associados a ambientes aquosos, Goldberg (1954) menciona cinco fontes naturais, sendo que uma não exclui a outra: fontes litogênicas (produtos gerados a partir de rochas presentes nas bacias de drenagem); fontes hidrogênicas (produtos originários de processos de mudanças físico-químicas na água); fontes biogênicas (produtos relacionados com restos biológicos de animais e vegetais pertencentes ao próprio meio e a alteração de substâncias orgânicas); fontes atmogênicas (produto relacionado à chuva radioativa da atmosfera terrestre) e fontes cosmogênicas (relacionadas a partículas vindas de fora do Planeta Terra).

Entretanto, as fontes de origem antropogênicas intensificam o processo de aporte destes metais. No caso do rio Ribeira de Iguape, a principal fonte está relacionada às atividades de mineração. Segundo Salomons (1995), os metais oriundos das áreas mineralizadas percorrem o seguinte caminho até atingir o meio ambiente:

Após atingirem a superfície terrestre, os metais provenientes dos complexos de mineração podem atingir o ecossistema aquático por meio da lixiviação.

4.3.2- Metais potencialmente tóxicos nos sedimentos e nos organismos

O transporte de metais potencialmente tóxicos nos sistemas aquáticos está fortemente relacionado a fenômenos físicos e químicos desse ambiente. De acordo com Chapman, Jones e Jung (1983) estes fenômenos podem ser classificados como conservativos e não conservativos, alterando a concentração desses elementos no espaço e no tempo. Os processos conservativos incluem a diluição e a dispersão e os processos não conservativos incluem os fenômenos que resultam na remoção do metal da coluna de água, como a adsorção, troca iônica com os sedimentos de fundo, precipitação e sedimentação de partículas.

Fatores físico-químicos como salinidade, pH, Eh, concentrações, presença de ligantes, estão intimamente relacionados com a especiação química do metal, ou seja, a forma como o metal se apresenta na água. Os principais ligantes são constituídos principalmente por minerais de argila, óxidos de ferro e manganês, carbonatos e substâncias

orgânicas como ácido húmico e fúlvicos. Aproximadamente 90% dos metais potencialmente tóxicos que atingem o ecossistema aquático estão associados à matéria particulada e ao sedimento (FORSTNER, 1989).

O comportamento do metal potencialmente tóxico no meio aquático é, de certa forma, complexo. Ao ser transportado no sistema aquático, o metal pode precipitar-se, passando para o compartimento sólido conforme ocorram mudanças nas condições físico-químicas, principalmente pH, Eh e concentração dos metais (FERREIRA, 1994). Devido a essas alterações, as análises de água fornecem pouca informação a respeito da contaminação por metais, quando utilizadas de maneira isolada.

De acordo com Tomazelli (2003) para obtenção de maior eficiência no monitoramento dos níveis de metais potencialmente tóxicos no ambiente aquático é de grande importância a análise de diferentes parâmetros. Os níveis de metais dissolvidos na água são extremamente variáveis, desta forma este parâmetro isolado fornece pouca informação sobre a contaminação do ambiente. O material particulado, tanto em suspensão como sob a forma de sedimento de fundo, representa importante parâmetro, visto que grande parte dos elementos transportados na água fica adsorvida a essas partículas. Já a análise de organismos filtradores e praticamente sedentários como os moluscos bivalves, fornece um panorama localizado sobre a contaminação do ambiente. Dessa forma, todos esses parâmetros são complementares, aumentando a eficiência do monitoramento.

4.3.2.1 - Metais potencialmente tóxicos nos sedimentos

Os sedimentos compreendem um importante componente do ecossistema aquático, no qual vive um grande número de organismos bentônicos e epibentônicos. O fato dos metais potencialmente tóxicos se depositarem nos sedimentos e permanecerem ali por longos períodos, podem provocar riscos à saúde desses organismos e a toda cadeia trófica, inclusive à saúde humana, pois estes metais possuem propriedades de bioacumulação e biomagnificação, responsáveis pela permanência destes elementos no ambiente por longos períodos.

Na avaliação dos teores de metais nos sedimentos é de grande importância a realização de análise granulométrica das amostras, visto que os elementos não se encontram homogeneamente distribuídos nas frações granulométricas do sedimento. Normalmente são

encontrados níveis maiores de metais nas frações mais finas do sedimento, constituída principalmente por silte e argila, devido à sua maior área de contato (SALOMONS; FORSTNER, 1984).

Segundo Corsi e Landim (2003), a distribuição dos metais, Pb, Zn e Cu, está relacionada a seu transporte nos sedimentos. Em seus resultados de extração química sequencial para chumbo, demonstraram que o seu transporte, nos sedimentos, está associado principalmente aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (porcentagem média de 28,92%), seguido pela matéria orgânica (24,48%), carbonatos (22,36%), residual (17,47%) e adsorvidos (6,74%). Para o zinco demonstraram existir uma maior distribuição entre as várias frações analisadas nos sedimentos de corrente, sendo que o transporte se dá principalmente associado à matéria orgânica (25,43%) e residual (25,17%), seguido pelos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (20,03%), carbonatos (16,22%) e adsorvidos (11,64%). Para o cobre, esses autores notaram que o transporte ocorre principalmente associado aos residuais (26,02%) e óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (24,54%), seguido pela matéria orgânica (24,08%), carbonatos (18,99%) e adsorvidos (6,35%). Este trabalho corrobora com os estudos realizados por Bryan e Langston (1992 *apud* Bahena-Manjarrez; Rosales-Hoz e Carranza-Edwards, 2002) que observaram a relação entre a biodisponibilidade dos metais Cu, Pb e Zn com a concentração de óxido de ferro no sedimento, isto é, quanto maior a concentração desse último no sedimento, menor a biodisponibilidade daqueles metais.

Ferreira (1994) observou por meio de análises químicas sequenciais realizadas para estes mesmos elementos na fração fina dos sedimentos de corrente coletados em pontos sem influência da atividade mineira e em pontos afetados por bocas de galerias, moagem local de minério e pela planta de concentração, que há predominância de formas biodisponíveis dos metais sobre as não biodisponíveis, com aumento nas proporções das primeiras em relação às segundas quando os sedimentos passam das áreas não afetadas pela mineração para as áreas afetadas.

A mobilidade dos metais bem como sua biodisponibilidade e ecotoxicidade, dependem fortemente de sua forma química encontrada no ambiente (QUEVAUVILLER et al., 1997; BAIRD; CANN, 2011).

Os metais ligados à fase trocável do sedimento são aqueles que se encontram mais disponíveis aos seres vivos. Entretanto, a fração do metal mais disponível não necessariamente corresponde com a quantidade incorporada pela biota, uma vez que outros fatores podem inibir ou acelerar sua mobilidade (FÖRSTNER, 1983).

4.3.2.2 - Organismos bioindicadores / biomonitores

Organismos bioindicadores são organismos que retratam informações sobre a qualidade ambiental. Quando estes organismos são utilizados ao longo do tempo para observar o impacto de fatores externos, são denominados como biomonitores. Esse termo também pode ser utilizado para verificar as diferenças entre um local e outro (LAZORCHAK et al, 2003).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*U.S Environmental Protection Agency* - USEPA) é recomendado a utilização de organismos para descrever a integridade ecológica de uma área impactada, pouco impactada, ou áreas de referência, visto que estas informações complementam o conhecimento sobre a qualidade das águas, tradicionalmente baseados apenas em parâmetros químicos e físicos (*U.S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY*, 2011).

Com relação a estudos para avaliar a contaminação de uma bacia hidrográfica por metais, a utilização de organismos é de extrema importância para complementar as análises de água e sedimento, visto que é o único modo para determinar a biodisponibilidade destes poluentes (TOMAZELLI, 2003). Segundo a autora, é importante a correlação entre as informações a respeito dos poluentes químicos, o ambiente em que estes se encontram e a biota presente no local.

Para que os organismos sejam considerados adequados para avaliar a acumulação de elementos tóxicos, aqueles devem apresentar algumas características como: ser taxonomicamente bem definido e facilmente reconhecível por não especialistas, apresentar distribuição geográfica ampla, ser abundante ou de fácil coleta, ter baixa variabilidade genética, apresentar baixa mobilidade e longo ciclo de vida, apresentar características ecológicas bem conhecidas e ter possibilidade de uso em estudos em laboratório (JOHNSON; WIEDERHOLM; ROSENBERG, 1993; ZHOU et al., 2008).

Os moluscos bivalves são organismos constituídos por vários dos atributos citados acima como ampla distribuição geográfica, baixa mobilidade, tolerantes a alterações ambientais, tolerantes a vários contaminantes ambientais e resistentes o suficiente para sobreviverem a estudos de laboratório (ZHOU et al., 2008), o que possibilita sua utilização em programas nacionais e internacionais de monitoramento ambiental, com o intuito de avaliar a acumulação de contaminantes (BELLOTTO, et al. 2005).

Entretanto, para compreender como os moluscos bivalves adquiriram as características que os enquadram como eficientes no monitoramento ambiental, é de extrema importância conhecer o caminho evolutivo percorrido por estes. Durante o período Pré-Cambriano, dois eventos evolutivos foram bastante relevantes para estes organismos: a perda da cabeça e da estrutura cefálica constituída por tentáculos, olhos, massa bucal e rádula e o ligamento da concha com o manto, o qual foi essencial para a proteção lateral do tecido mole contra as substâncias tóxicas e também, contra a abrasão causada pela movimentação dos indivíduos pelo substrato. Estas características possibilitaram que estes animais ficassem parcialmente enterrados em um substrato não consolidado, enquanto se alimentavam da matéria orgânica contida na camada superficial do mesmo. Este aspecto é muito importante, pois revela o contato direto entre os bivalves e o sedimento, o qual é reconhecido como estoque e fonte de contaminantes para o ambiente. O bivalve primitivo, assim como seu ancestral, era consumidor de material depositado no sedimento, coletando as partículas do substrato através dos tentáculos palpare. Por isso, esta estratégia de captar alimento constitui uma via de exposição direta de substâncias tóxicas associadas ao substrato. Um marco na evolução dos moluscos foi à evolução das brânquias, que primitivamente possuíam principalmente a função respiratória, sendo a função alimentar minoritária. Este órgão sofreu importantes modificações, e à medida que o novo sistema branquial se desenvolvia, aumentava sua importância na captação do alimento, devido à capacidade de filtrar partículas em suspensão e incorporá-las como alimento. Porém, a fonte de alimento destes organismos é reconhecidamente como substrato de adsorção para os contaminantes. Desta forma, o material particulado em suspensão na coluna d' água, fração de sólidos menor que 0,45 mm, atua como via de transferência de compostos tóxicos para a biota (GALVÃO et al., 2009).

Estes organismos filtradores podem acumular contaminantes nos seus tecidos em concentrações de 1.000 a 10.000 vezes superior às verificadas na fonte de exposição, sendo desta forma, mais expostos a agentes tóxicos presentes no meio do que outras espécies. Por esta razão, a utilização destes organismos para avaliar a exposição da biota a contaminantes, pode ser qualificada como uma opção mais conservadora para o monitoramento ambiental (GALVÃO et al., 2009).

O número de pesquisas que utilizaram bivalves para monitorar a contaminação por metais potencialmente tóxicos é maior em ambientes marinhos e estuarinos do que em ambientes límnicos.

Em ambientes límnicos, a espécie exótica *Corbicula fluminea* vem sendo bastante utilizada para estudar a bioacumulação de metais potencialmente tóxicos (TOMAZELLI, et al., 2003; GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008b; PELTIER, et al., 2008, ABESSA, et al. 2010, MARTINS; GUIMARÃES e SÍGOLO, 2010, MARTINS; SÍGOLO e RODRIGUES, 2011, RODRIGUES, et al. 2011a e b). Também foram realizados alguns estudos sobre a contaminação por metais potencialmente tóxicos, utilizando outras duas espécies de bivalves límnicos, *Anodontites trapesialis* (LOPES et al., 1992; TOMAZELLI, 1999, TOMAZELLI, 2003) e *Anodontites tenebricosus* (MARTINS; GUIMARÃES e SÍGOLO, 2010, MARTINS; SÍGOLO e RODRIGUES, 2011, RODRIGUES, et al., 2011a e b e RODRIGUES et al., 2012).

5 - Materiais e métodos

Para a obtenção dos valores de referência propostos neste estudo, baseou-se no método direto (RODRIGUES; NALINI Jr., 2009), também conhecido como método geoquímico, cujo princípio consiste na análise de amostras isenta de interferência antrópica.

Área de estudo

O presente estudo está inserido em uma parcela da Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, considerando o segmento fluvial compreendido entre os municípios de Itapirapuã Paulista-SP e Adrianópolis-PR. Esta área consiste em uma porção do rio Ribeira de Iguape localizada acima das minas, na confluência do rio das Criminosas com o rio Ribeira de Iguape. Em vista disso, o ponto de amostragem foi identificado como CR (Criminosas), cuja localização e posicionamento em relação às minas são exibidos na **figura 8**.

Figura 8 - Ponto de amostragem na Bacia do Rio Ribeira de Iguape

Adaptado de ABESSA, 2011- FAPESP, PROCESSO 2009/52762-6.

Para alcançar os objetivos propostos nesta pesquisa, foram coletadas e analisadas amostras de sedimento aluvionar (1) e de duas espécies de moluscos bivalves (2) *Anodontites tenebricosus* e *Corbícula fluminea*.

Ao todo, foram realizadas três etapas de campo para coleta das amostras, agosto de 2009, outubro de 2010 e agosto de 2011. Entretanto, devido à cheia causada por dois episódios de intensa precipitação nos municípios localizados na cabeceira do rio Ribeira de Iguape, esse mudou sua morfologia e locais de sedimentação nas datas correspondentes às duas últimas etapas de campo. As **figuras 10, 11 e 12** exibem a forte degradação das margens do rio Ribeira de Iguape e do ecossistema inserido neste rio, comparativamente a situação, não perturbada, observada quando da primeira etapa de campo (**figura 9**). Este fato ocorreu devido à cheia deste rio, causada pela intensa precipitação pluviométrica nos municípios localizados em sua cabeceira, nos dias 1 e 2 de agosto de 2011.

Figura 9 – Ponto de coleta em situação não perturbada – agosto de 2009

Figura 10 - Degradação do ponto de amostragem pela cheia do rio Ribeira de Iguape

Figura 11 - Exemplar de Guapuruvu (*Schizolobium parahyba*) com 30m de altura derrubado devido a cheia do rio Ribeira de Iguape, no local de coleta designado

Figura 12 - Degradação do local de amostragem pela cheia do rio Ribeira de Iguape

Por esta razão, não foi possível efetuar as duas últimas coletas dos moluscos bivalves, visto que não foi encontrado nenhum exemplar pertencente a essas espécies aqui estudadas nos locais anteriormente delimitados de coleta nesta pesquisa.

5.1 – Sedimentos

A análise dos sedimentos representa importante parâmetro no diagnóstico da dinâmica e distribuição dos metais potencialmente tóxicos, uma vez que os elementos transportados pela coluna d'água estão associados a este tipo de material, além do fato de que os moluscos bivalves, alvo desta pesquisa, têm este material como seu habitat.

Nesta investigação foram realizadas duas coletas de sedimento aluvionar. Na primeira, foram coletadas amostras de topo, meio e base por meio de um tubo de PVC e na segunda foram coletadas somente amostras de topo na margem do rio.

O sedimento aluvionar representa depósitos mais antigos da sedimentação fluvial, dessa forma, pode revelar dados históricos de lançamento de contaminantes (rejeitos e escórias) no rio Ribeira de Iguape.

5.1.1 - Coleta das amostras

5.1.1.1 - Coleta com tubo de PVC

Para obtenção de um perfil do sedimento aluvionar, utilizou-se um tubo de PVC de aproximadamente 1,0 m de comprimento, tampa de PVC e marreta de borracha, conforme já empregado em pesquisa realizada por Guimarães (2001). Desta forma, foram enterrados dois tubos de PVC, sendo o primeiro instalado aproximadamente 3 m a jusante do segundo, conforme mostra a **figura 13**. Após a retirada de cada tubo, o perfil gerado foi disposto em uma canaleta e dividido em topo (T), meio (M) e base (B) (**figura 14**). Estas amostras foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno e guardadas em caixas térmicas com gelo para sua conservação até serem congeladas no laboratório.

Esta coleta foi realizada durante a primeira etapa de campo (agosto de 2009).

Figura 13 - Coleta de sedimento aluvionar

Figura 14 – Amostra e perfil de sedimento aluvionar

5.1.1.2 - Coleta de amostra de topo de sedimento aluvionar

A fim de complementar os resultados obtidos, durante a terceira etapa de campo (agosto de 2011) coletou-se manualmente amostra de topo de sedimento aluvionar nas margens do rio. Esta foi acondicionada em sacos plásticos de polietileno e armazenada em caixa térmica com gelo para sua conservação até ser congelada no laboratório.

5.1.2 - Preparação e Caracterização das amostras

Em laboratório, todas as amostras foram submetidas à secagem a 40°C, destorroadas, homogeneizadas e quarteadas (em pilhas alongadas).

Na amostra de topo, coletada manualmente em agosto de 2011, identificou-se a presença de minerais magnéticos com o auxílio de um ímã. Desta forma, esta amostra foi separada em duas porções: sedimento magnético e sedimento não magnético, que foram analisados separadamente.

5.1.2.1 - Amostra topo (T), meio (M) e base (B)

Para a realização da análise química, uma alíquota de cada amostra foi peneirada na fração menor que 2 mm, a fim de remover o material grosseiro.

5.1.2.2 - Amostra topo: sedimento magnético e sedimento não magnético

As amostras de sedimento magnético e não magnético foram peneiradas para a obtenção das diversas frações granulométricas. Esta análise foi realizada no laboratório de sedimentologia do Instituto de Geociências da USP. A separação granulométrica foi obtida por peneiramento em equipamento vibratório (*Produtest*) constituído por 11 peneiras de inox empilhadas com malhas decrescentes, iniciando com a malha de 2,000 mm até a malha de 0,062 mm (**figura 15**). O conjunto de peneiras com a amostra foi colocado sobre o equipamento vibratório (**figura 16**) por 20 minutos a fim de garantir maior eficiência ao

peneiramento. Cada fração foi devidamente removida das peneiras com auxílio de um pincel (**figura 17**), identificada, pesada e armazenada em saco de polietileno.

Figura 15 – Peneiras de inox utilizadas para a separação granulométrica das amostras, com detalhe para a organização das malhas

Figura 16 - Conjunto de peneiras sobre agitador

Figura 17 – Remoção das amostras de cada uma das peneiras

5.1.3 – Análise química

A análise química foi realizada por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX), que pode ser empregada de forma quantitativa e semiquantitativa. Na análise quantitativa é necessário comparar os resultados da análise da amostra desconhecida, fornecidos pelo equipamento, com resultados de análises de materiais com concentrações conhecidas dos elementos a serem quantificados. Através de curvas de calibração específicas para cada elemento são obtidos valores interpolados para as concentrações na amostra desconhecida. Paralelamente ao ensaio da análise química por FRX, é realizado para toda amostra a ser analisada o ensaio de perda ao fogo. Neste ensaio, a amostra é calcinada a 1000 °C, e sua variação de massa é avaliada. Desta forma, é possível somar à análise química dos 10 óxidos os valores correspondentes à água, carbonato e matéria orgânica presentes nas amostras, uma vez que os elementos mais leves como H, C e O não são detectados pelo espectrômetro. A soma da perda ao fogo com as concentrações obtidas por FRX deve ser próxima de 100 %, nos casos em que outros elementos estão presentes apenas como traços.

Já a análise semiquantitativa é utilizada para analisar amostras desconhecidas que não se enquadrem nos programas analíticos existentes. Estas análises baseiam-se em modelagens matemáticas da resposta do equipamento para cada elemento analisado. Desta maneira, é possível avaliar a presença e quantificar os elementos mais pesados que o flúor presentes na amostra e que estejam acima de 0,1 %.

Para as amostras de topo (T), meio (M) e base (B) utilizou-se a análise semiquantitativa com o objetivo de obter um conhecimento aproximado dos constituintes do perfil do sedimento aluvionar. Já para as amostras de topo de sedimentos magnéticos e não magnéticos, utilizou-se a análise quantitativa, a fim de se obter maior precisão dos valores.

5.1.3.1 - Amostra topo (T), meio (M) e base (B)

As análises químicas das amostras de topo (T), meio (M) e base (B) foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) – Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo – Poli – USP. O tratamento das amostras consistiu na moagem em panela de ágata em moinho de anéis (**figura 18**) (granulometria na faixa de 325 mesh) e preparo do pó em pastilhas prensadas com auxílio de uma prensa automática (**figura 19**). As pastilhas foram analisadas em Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, modelo *Axios Advantage da Panalytical*. O software empregado foi o “*standardless*” (IQ+ versão 4.0) que utiliza parâmetros fundamentais para cálculos de teores, *overlaps* e sensibilidade instrumental.

Figura 18 – panela Moinho de anéis e de ágata com amostra de sedimento

Figura 19 – Prensa automática para fabricação das pastilhas prensadas

5.1.3.2 - Amostra topo: sedimento magnético e sedimento não magnético

As análises referentes às amostras do sedimento magnético e não magnético foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raio-X do Instituto de Geociências, IGc – USP. Estas análises tiveram como objetivo a detecção de elementos maiores, menores e traços. Para realização das análises, as amostras foram preparadas segundo Mori et al. (1999), com a utilização das técnicas de pastilhas prensadas e pastilhas fundidas. As determinações analíticas foram realizadas utilizando-se espectrômetro de raios X Philips PW2400. A precisão e exatidão da metodologia foram verificadas analisando-se os materiais de referência JB-1a e JG-1a.

Foram analisadas as seguintes frações do sedimento não magnético:- 1 mm + 0,707 mm; - 0,707 mm + 0,5 mm; - 0,5 mm + 0,354 mm; - 0,354 mm + 0,25 mm; - 0,25 mm + 0,177 mm; - 0,177 mm + 0,125 mm; - 0,125 mm + 0,088 mm; - 0,088 mm + 0,062 mm. Em relação ao sedimento magnético foram analisadas as frações - 0,354 mm + 0,25 mm; - 0,25 mm + 0,177 mm; - 0,177 mm + 0,125 mm e - 0,125 mm + 0,088 mm. Foram analisadas todas as frações que obtiveram massa suficiente para realização das análises.

5.2 - Moluscos bivalves

A escolha das espécies *Anodontites tenebricosus* e *Corbicula fluminea* se deu devido estas duas espécies já terem sido encontradas na Bacia do Rio Ribeira de Iguape em trabalhos de campo realizados por Guimarães (2007), além de existir trabalhos na literatura que utilizaram estas espécies para analisar a contaminação por metais potencialmente tóxicos.

- *Anodontites tenebricosus*

A *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) é uma espécie de molusco bivalve de água doce pertencente à família Mycetopodidae. No Brasil, esta espécie foi encontrada no rio dos Sinos (MANSUR; PEREIRA, 2006) e rio Sapucaí (TRONCON; AVELAR, 2011). Segundo Castellanos e Landoni (1990), esta espécie é comumente encontrada na bacia do rio Uruguai, em fundo arenoso e muito pedregoso. Possui forma elíptica-reniforme (altura 2,8 cm, comprimento 7 cm), borda dorsal arqueada e ventral deflexionada, região anterior mais baixa e afilada, a posterior mais alta levemente truncada junto à região dorsal e arredondada em direção a região ventral, concha pouco sólida, umbos baixos; perióstraco verde-escuro, fosco e geralmente desgastado, nácar muito escuro, de cor cinza-esverdeado, com manchas marrom e capa prismática larga (**figura 20**) (MANSUR; PEREIRA, 2006).

Segundo a lista nacional das espécies da Fauna brasileira ameaçada de extinção elaborada pelo Ministério do Meio Ambiente (2003), esta espécie encontra-se ameaçada de extinção nos estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo.

Fotos Aline Fujikawa Moreira

Figura 20 – *Anadontites tenebricosus*. A – vista externa; B – vista interna

– *Corbicula fluminea*

A *Corbicula fluminea* (Müller, 1774) é uma espécie exótica de molusco bivalve límico pertencente à família Corbiculidae, originária do sudeste asiático, cuja introdução nas águas da América do Sul parece ter sido causada por navios (BEASLEY; TAGLIARO; FIGUEIREDO, 2003). Esta espécie vive principalmente enterrada em fundos lodosos, argilosos ou silte-lodosos e pode atingir aproximadamente 2,5 cm de comprimento (figura 21) (JACOMINI, 2002).

Fotos J. B. Sigolo

Figura 21 – *Corbicula fluminea*. A – exemplares espalhados de forma aleatória. B – exemplares separados de acordo com o tamanho

5.2.1 - Coleta e preparação das amostras

Os espécimes de *Anodontites tenebricosus* e *Corbicula fluminea* foram coletados manualmente, através de exame tátil do sedimento de fundo (**figura 22**). Foram coletados 28 exemplares pertencente à espécie *Corbicula fluminea* a fim de separá-los pelo tamanho. Entretanto, algumas amostras foram perdidas, de modo que foi permitido somente analisar o conjunto total e não os grupos separados de acordo com o tamanho dos organismos. Em relação à espécie *Anodontites tenebricosus* foram coletados apenas cinco indivíduos, pelo fato desta espécie estar ameaçada de extinção. Em seguida, foram armazenados em sacos de polietileno e acondicionados em gelo para conservação até serem congelados no laboratório.

Figura 22 - Coleta manual dos bivalves *Anodontites tenebricosus* e *Corbicula fluminea*

5.2.2 – Preparação das amostras

Em laboratório foram coletadas as medidas morfométricas da concha (altura, largura e comprimento). Em seguida, o tecido (parte mole) foi separado das conchas com o auxílio de uma espátula, lavado com água bidestilada, seco parcialmente em papel de filtro,

pesado e congelado até a data de sua análise, conforme procedimentos utilizados por Tomazelli (2003).

Para realização das análises, as amostras dos tecidos previamente congeladas, foram liofilizadas no laboratório do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – USP) (**figura 23**).

Foto Aline Fujikawa Moreira

Figura 23 – Liofilização dos tecidos dos moluscos

Após a liofilização das amostras dos tecidos, estas foram maceradas em almofariz de ágata, de modo a garantir sua completa homogeneização (**figura 24**).

Fotos Aline Fujikawa Moreira

Figura 24 – Tecido de *Anodontites tenebricosus* macerado e homogeneizado em almofariz de ágata

5.2.3 – Análise química dos tecidos

Para a realização da análise química dos tecidos, as amostras foram previamente preparadas pelo método de digestão ácida em sistema de microondas (**figura 25**). Pesou-se aproximadamente 200 mg de tecido liofilizado os quais foram colocados em frascos de teflon® próprio para microondas, previamente descontaminados. Adicionou-se à amostra 3 mL de ácido nítrico (Suprapur® Merck) e 2 mL de peróxido de hidrogênio (Suprapur® Merck), e em seguida realizou-se a pré-digestão *overnight* em temperatura ambiente. Após a pré-digestão, adicionou-se 3 mL de água ultra-pura (Milli-Q®) e o frasco de teflon foi devidamente selado e colocado no forno microondas para a digestão da amostra.

Fotos Aline Fujikawa Moreira

Figura 25 – Digestão ácida das amostras do tecido em sistema de microondas

A análise quantitativa dos elementos Cd, Pb, Cr e Cu foi realizada em Espectrômetro de massa de Dupla Focalização com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (HR-ICP-MS); *Element 1* com a geometria reversa marca Finnigan MAT (Bremen – Alemanha), no Laboratório de Caracterização Química (LCQ) do IPEN. A fim de atingir a exatidão e repetitividade do método, utilizou-se o material de referência certificado pelo NIST SRM1566a (*“OysterTissue”*) em triplicata.

Contudo a determinação do Zn foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica, devido à sua elevada concentração nas amostras. Primeiramente este elemento foi analisado por ICP/MS, mas os resultados não foram adequados, optando-se pela utilização de outro método analítico para sua quantificação.

6 – Resultados

6.1 – Sedimento aluvionar

6.1.1 - Amostra topo (T), meio (M) e base (B)

Os teores dos elementos mais expressivos obtidos por meio da análise por fluorescência (FRX) das amostras pertencentes aos dois perfis de sedimento aluvionar (T1, M1 e B1) e (T2, M2 e B2), são exibidos em % de óxidos nas **tabelas 1 e 2**, respectivamente. Com base nessas tabelas verifica-se que para os dois perfis, os principais constituintes foram os óxidos Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 e K_2O .

Tabela 1- Análise química total dos sedimentos aluvionares (amostras T, M e B) por FRX. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).

Amostra	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	BaO	PbO	CuO
T1	0,26	7,74	82,7	0,06	0,01	3,23	0,75	0,31	0,07	2,22	<<	0,16	<<	nd
M1	0,21	7,32	83,6	0,05	nd	3,15	0,69	0,2	0,09	2,12	<<	0,17	nd	nd
B1	0,19	7,52	83,1	0,04	0,01	3,59	0,57	0,18	0,12	2,26	nd	0,17	<<	nd

nd: elemento não detectado <<: traços (menor que 0,01%)

Tabela 2 – Análise química total dos sedimentos aluvionares (amostras B1, M1 e T1) por FRX. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).

Amostra	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	BaO	PbO	CuO
T2	0,49	8,23	76,7	0,08	0,02	3,08	0,84	0,59	0,08	3,5	<<	0,12	<<	nd
M2	0,21	7,06	84,3	0,06	Nd	3	0,66	0,2	0,08	2	<<	0,13	<<	nd
B2	0,4	7,77	80,4	0,08	0,03	2,98	0,88	0,63	0,09	3,62	<<	0,13	<<	nd

nd: elemento não detectado <<: traços (menor que 0,01%)

Os valores de PbO e ZnO estavam abaixo do limite de quantificação pelo método analítico adotado e o CuO não foi detectado. Dos metais aqui investigados, o único encontrado nessas amostras foi o Cr_2O_3 , como exibido nos gráficos abaixo. De acordo com este gráfico, não se verificou grande diferença entre as amostras de topo, meio e base.

Gráfico 4 - Teores dos metais potencialmente tóxicos encontrados nos dois perfis de sedimento aluvionar

Ao comparar as concentrações obtidas nas amostras de topo referente aos dois perfis de sedimento aluvionar, com concentrações obtidas por Souza (2011) em amostras de topo coletadas em diversos pontos ao longo do rio Ribeira de Iguape com influência das atividades de mineração e fundição, verificou-se que as concentrações aqui obtidas para PbO, ZnO e CuO foram inferiores as encontradas pela autora. Já em relação ao Cr₂O₃, estas foram bem próximas. É importante salientar que o método analítico utilizado foi o mesmo.

6.1.2 - Amostra topo

A amostra de topo foi separada em duas porções, uma composta por sedimento magnético e a outra por sedimento não magnético. A tabela abaixo exibe a massa em grama (g) e a porcentagem de cada uma dessas amostras em relação à amostra total.

Tabela 3 - Constituição da amostra de topo: massa (g) e percentagem (%) da porção não magnética e magnética em relação à amostra total

AMOSTRAS	MASSA (g)	(%)
Sedimento total	472,0	100
Sedimento não magnético	362.64	76,73
Sedimento magnético	109.96	23,19

No sedimento não magnético as frações granulométricas obtidas por peneiramento que apresentaram maior percentagem foram às seguintes: 23,64% da fração - 0,177 mm + 0,125 mm; 22,1 % da fração - 0,125 mm + 0,088 mm; 13,42% da fração - 0,25 mm + 0,177 mm; 10,51% da fração - 0,088 mm + 0,062 mm e a 10,29% da fração - 0,354 mm + 0,25 mm.

Para o sedimento magnético, as frações mais abundantes foram: 38,87% da fração - 0,177 mm + 0,125 mm; 25,04% da fração - 0,125 mm + 0,088 mm; 18,66% da fração - 0,25 mm + 0,177 mm; 7,70% da - 0,354 mm + 0,25 mm e 5,76% da fração - 0,088 mm + 0,062 mm. A **tabela 4** mostra a massa (g) e a percentagem de todas as frações obtidas no sedimento magnético e não magnético.

Tabela 4 – Massa (g) e porcentagem das frações granulométricas obtidas após peneiramento da amostra do sedimento não magnético e magnético. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).

Frações granulométricas (mm)	Sedimento não magnético		Sedimento magnético	
	(g)	%	(g)	%
Total	362,64	100	109,96	100
- 2 + 1,41	0,6	0,16	-----	-----
- 1,41 + 1	1,7	0,47	-----	-----
- 1 + 0,707	11,01	3,03	0,33	0,30
- 0,707 + 0,5	20,06	5,53	0,32	0,29
-0,5 + 0,354	27,99	7,72	0,47	0,43
- 0,354 + 0,25	37,34	10,29	8,46	7,70
- 0,25 + 0,177	48,68	13,42	20,52	18,66
- 0,177 + 0,125	84,66	23,63	42,74	38,87
- 0,125 + 0,088	80,38	22,1	27,54	25,04
- 0,088 + 0,062	38,12	10,51	6,34	5,76
- 0,062	12,05	3,32	3,23	2,94

6.1.2.1 - Sedimento não magnético

As amostras das diversas frações de sedimento não magnético analisadas por FRX exibiram principalmente os seguintes constituintes: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅, como mostra a **tabela 5**. A partir dos dados exibidos nesta tabela verifica-se que a concentração de SiO₂, e K₂O apresentaram uma tendência decrescente no sentido das frações com menor granulometria. Para o TiO₂, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO e P₂O₅ a concentração desses compostos indica acréscimo conforme se analisa as frações

granulométricas mais finas. Já o Al_2O_3 e Na_2O aumentam gradativamente suas concentrações até a fração $- 0,354 + 0,25$ decrescendo a partir desta.

Tabela 5- Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento não magnético. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).

Frações granulométricas (mm)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
	% de óxidos									
- 1 + 0,707	83,19	0,162	7,76	1,17	0,035	0,12	0,58	1,45	3,44	0,032
- 0,707 + 0,5	83,32	0,248	7,48	1,40	0,041	0,27	0,75	1,44	3,05	0,041
- 0,5 + 0,354	80,58	0,462	8,06	2,14	0,051	0,53	1,04	1,51	3,06	0,055
- 0,354 + 0,25	75,87	1,72	8,63	4,25	0,08	0,81	1,44	1,59	3,03	0,08
- 0,25 + 0,177	63,98	7,78	7,42	12,24	0,21	0,97	1,83	1,26	2,45	0,12
- 0,177 + 0,125	49,97	15,30	5,52	21,79	0,38	1,02	2,20	0,80	1,61	0,20
- 0,125 + 0,088	48,24	16,34	4,73	23,25	0,41	1,03	2,39	0,60	1,23	0,32
- 0,088 + 0,062	51,65	14,03	4,90	20,74	0,39	1,04	2,55	0,57	1,19	0,42

Os principais elementos traços encontrados nas amostras do sedimento não magnético são mostrados na **tabela 6**. Por meio da análise dos dados exibidos nesta tabela, nota-se que a concentração dos elementos Ba, Rb e Sr decrescem conforme atingem as frações granulométricas mais finas. Por outro lado os elementos Ce, Ni, Pb, Sc, U, V e Zn, a concentração aumenta quando se analisa as frações de menor granulometria.

Tabela 6 - Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento não magnético. Valores expressos em ppm. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).

Frações granulométricas (mm)	Ba	Ce	Cr	Cu	Ga	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	U	V	Zn
	ppm												
- 1 + 0,707	1399	< 35	13	6	6	5	11	58	< 14	428	< 3	13	16
- 0,707 + 0,5	1170	< 35	17	5	8	8	11	54	< 14	403	< 3	26	19
-0,5 + 0,354	1142	39	26	17	9	12	19	59	< 14	415	< 3	27	36
- 0,354 + 0,25	1105	74	128	13	10	15	19	62	< 14	431	< 3	74	46
- 0,25 + 0,177	827	127,5	91	23,5	11,5	21	35	57,5	14,5	400,5	5	135,5	81
- 0,177 + 0,125	597	236	89	27	9	25	50	39	27	339	10	178	109
- 0,125 + 0,088	309	200	130	27	9	27	61	32	28	323	18	153	111
- 0,088 + 0,062	468	244	65	10	9	22	71	37	25	339	22	178	104

Em relação aos elementos aqui estudados, o Cr foi o que apresentou concentração mais elevada no total das amostras investigadas. Nota-se que a concentração do Cr aumenta no sentido das frações granulométricas mais finas, exibindo um pico na fração - 0,354 + 0,25 e - 0,125 + 0,088. A concentração do Zn mostra uma tendência crescente no sentido das frações mais finas. O mesmo é verificado para o Pb, que apresentou as maiores concentrações nas frações de menor granulometria. A concentração do Cu obtida em todas as amostras analisadas foi inferior a 40 ppm, não apresentando uma tendência clara de aumento. (**Gráfico 5**).

Gráfico 5 - Comparação entre os metais potencialmente tóxicos (Cr, Pb, Zn e Cu) nas diversas frações granulométricas da amostra de sedimento não magnético analisada por FRX.

Unidade: ppm

6.1.2.2 - Sedimento magnético

Os principais constituintes encontrados nas frações do sedimento magnético são apresentados na **tabela 7**. A concentração do SiO_2 é nitidamente mais elevada na fração - 0,354 + 0,25. Com exceção do Fe_2O_3 , a concentração de todos os constituintes diminuem conforme atingem as frações granulométricas mais finas.

Tabela 7- Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento magnético. Valores expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).

Frações granulométricas (mm)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	% de óxidos									
- 0,354 + 0,25	55,87	9,931	6,34	16,26	0,314	1,16	2,57	0,65	1,40	0,486
- 0,25 + 0,177	1,67	8,59	0,78	86,77	0,32	0,17	0,41	< 0.02	0,07	0,15
- 0,177 + 0,125	0,68	3,798	0,35	94,31	0,173	0,09	0,33	< 0.02	0,04	0,158
- 0,125 + 0,088	0,85	3,533	0,41	94,23	0,155	0,10	0,27	< 0.02	0,04	0,115

A **tabela 8** apresenta os elementos traços encontrados nas amostras de sedimento magnético. Observa-se que a concentração de Ba, Rb e Sr foram mais elevadas na fração - 0,354 + 0,25. O inverso ocorreu com a concentração do Cu, que obteve a menor concentração nesta fração granulometria. O Cr apresentou sua maior concentração na fração - 0,125 + 0,088. A concentração do Ni aumenta conforme diminui a granulometria das frações. O V exibiu alta concentração na fração - 0,25 + 0,177, aumentou no sentido das frações mais finas e depois decresceu. Fato semelhante foi verificado para o Zn, que também obteve alta concentração nessa mesma fração, aumentando no sentido das frações mais finas, seguido por uma queda em sua concentração.

Tabela 8 - Análise química por FRX das frações granulométricas do sedimento magnético. Valores expressos em ppm. Não foi analisado Matéria Orgânica (M.O.).

Frações granulométricas (mm)	Ba	Ce	Cr	Cu	Ga	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	U	V	Zn
	ppm												
- 0,354 + 0,25	699	257	57	< 5	11	24	99	53	24	372	35	165	100
- 0,25 + 0,177	56,5	269	745	79	28	85	101,5	10,5	27	38,5	26	1965,5	515
- 0,177 + 0,125	397	237	631	80	29	88	105	11	27	38	32	2019	535
- 0,125 + 0,088	48	261	1032	74	17	92	101	9	24	30	28	1250	229

Em relação aos elementos estudados nessa dissertação encontrados no sedimento magnético, o Cr foi o que exibiu maior concentração, seguido pelo zinco, conforme apresentado pelo **gráfico 6**.

Gráfico 6 - Comparação entre os metais potencialmente tóxicos (Cr, Pb, Zn e Cu) nas diversas frações granulométricas da amostra de sedimento magnético analisada por FRX
Unidade: ppm

Ao comparar as concentrações dos metais aqui estudados encontrados nas amostras de sedimento não magnético e magnético, nota-se que a concentração do Cr é nitidamente mais elevada nas frações mais finas de sedimento magnético (**gráfico 7**). Este mesmo gráfico mostra que a concentração desse metal no sedimento não magnético não apresentou grande variação em relação às diversas frações granulométricas, estando sempre abaixo de 200 ppm. Já em relação à concentração do cromo encontrada no sedimento magnético, verificou uma baixa concentração na fração - 0,354 + 0,25 seguida por um aumento significativo no sentido das frações mais finas, obtendo a maior concentração na fração - 0,125 + 0,088.

Gráfico 7 - Comparação da concentração do Cr entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético
Unidade: ppm

O chumbo também apresentou concentração mais elevada nas amostras de sedimento magnético. As concentrações desse metal encontradas nas amostras de sedimento magnético foram próximas a 100 ppm em todas as frações analisadas. Já em relação às concentrações verificadas nas amostras de sedimento não magnético estas apresentaram uma tendência crescente em relação às frações granulométricas mais finas (gráficos 8).

Gráfico 8 - Comparação da concentração do Pb entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético
Unidade: ppm

As concentrações de zinco foram superiores nas amostras de sedimento magnético, principalmente nas frações - 0,25 + 0,177 e - 0,177 + 0,125. O sedimento não magnético apresentou uma tendência crescente das concentrações no sentido das frações granulométricas mais finas (**gráficos 9**).

Gráfico 9 - Comparação da concentração do Zn observada entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético
Unidade: ppm

O cobre exibiu concentrações mais elevadas nas amostras de sedimento magnético, exceto na fração $- 0,354 + 0,25$ (**gráfico 10**). Nesse mesmo gráfico nota-se que as concentrações desse metal encontradas nas amostras de sedimento não magnético aumentaram no sentido das frações mais finas. Em relação às amostras de sedimento magnético verificou uma baixa concentração desse elemento na fração de maior granulometria seguido por um nítido aumento no sentido das frações de menor granulometria.

Gráfico 10 - Comparação da concentração do Zn averiguada entre as frações granulométricas do sedimento não magnético e magnético
Unidade: ppm

6.2 – Moluscos Bivalves

A fim de se obter uma melhor compreensão dos valores médios dos metais potencialmente tóxicos encontrados no ponto CR, estes foram comparados com valores determinados por Rodrigues et al, 2011b e Rodrigues et al, 2012 em estudos com estas duas espécies de moluscos bivalves coletadas em quatro pontos ao longo do rio Ribeira de Iguape sob influência das atividades de mineração e fundição das minas do Rocha e Panelas. A localização destes pontos é mostrada na **figura 26**. É importante salientar que o

método e os laboratórios utilizados por estes autores foram os mesmos empregados nesta pesquisa.

Figura 26 – Mapa com a localização do ponto de amostragem dessa pesquisa e dos pontos estudados por Rodrigues et al (2011b) e et al (2012)

Adaptado de ABESSA, 2011- FAPESP, PROCESSO 2009/52762-6.

6.2.1 - *Anodontites tenebricosus*

As amostras dos tecidos de *Anodontites tenebricosus* coletadas no ponto CR, à montante das fontes de contaminação pelas atividades de mineração e fundição, e analisadas em ICP/MS e AES, apresentaram os seguintes valores médios de metais potencialmente tóxicos: 0,45 µg/g de Cd, 1,29 µg/g de Pb, 11,26 µg/g de Cr, 90,09 µg/g de Zn e 12,59 µg/g de Cu, conforme exibido na **tabela 9**.

Tabela 9 - Valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de *Anodontites tenebricosus* por análise em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES)

Amostras	Cd (µg/g)	Pb (µg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Cu (µg/g)
CR					
Valores de referência	0,45 ± 0,09	1,29 ± 0,23	11,26 ± 1,10	90,09 ± 4,87	12,59 ± 0,14

Projeto CNPq 472086/2007-3 – SIGOLO, 2010.

Comparando-se os valores médios dos metais potencialmente tóxicos aqui determinados com os valores obtidos por Rodrigues et. al. (2011b) e Rodrigues et. al. (2012), verificou-se que em relação aos metais Cd, Pb e Zn estes valores foram inferiores a todos os pontos estudados pelos autores (**tabela 10**).

Tabela 10 - Comparação dos valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de *Anodontites tenebricosus* coletados no ponto (CR) com os valores obtidos por Rodrigues et al. (no prelo) em pontos sob a influência da atividade de mineração e fundição (IR, PT, IP e SI). Análise realizada em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES).

Amostras	Cd (µg/g)	Pb (µg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Cu (µg/g)
CR Valor médio de referência	0,45 ± 0,09	1,29 ± 0,23	11,26 ± 1,10	90,09 ± 4,87	12,59 ± 0,14
IR (Ilha Rasa)	0,71 ± 0,16	3,68 ± 0,60	18,26 ± 3,10	136,20 ± 14,00	12,29 ± 0,31
PT (Porto Tico)	1,69 ± 0,34	2,90 ± 0,42	26,59 ± 5,32	211,67 ± 42,33	11,00 ± 0,87
IP (Iporanga)	1,05 ± 0,29	3,80 ± 0,57	9,33 ± 1,69	163,54 ± 17,43	8,44 ± 0,10
SI (Sítio Isidro)	1,09 ± 0,30	10,32 ± 2,06	8,50 ± 1,09	162,96 ± 23,42	9,78

Os gráficos abaixo exibem uma análise para cada metal separadamente. Para a construção destes utilizou-se somente o valor médio bruto sem considerar a variação química da análise.

Observa-se que o valor médio obtido para Cd (**gráfico 11**) e Zn (**gráfico 12**) no ponto CR foi inferior a todos os quatro pontos estudados por Rodrigues et. al. (2011b) e Rodrigues et. al. (2012). Para o Pb (**gráfico 13**), o mesmo também ocorre, porém em relação ao ponto SI localizado em Eldorado, a jusante de toda atividade de mineração e fundição do Vale do Ribeira, este foi praticamente oito vezes menor.

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012)

Gráfico 11 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cd no tecido de *Anodontites tenebricosus*

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012)

Gráfico 12 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Zn no tecido de *Anodontites tenebricosus*

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012)

Gráfico 13 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Pb no tecido de *Anodontites tenebricosus*

O valor médio de referência obtido para o Cr foi inferior a dois dos pontos estudados pelos autores (IR e PT), porém foi superior aos pontos localizados em Iporanga (IP) e Eldorado (SI), conforme mostra o **gráfico 14**.

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012)

Gráfico 14 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cr no tecido de *Anodontites tenebricosus*

Ao contrário do observado para os outros metais analisados, o teor médio detectado de Cu no ponto CR foi superior a todos os quatro pontos localizados em áreas com influência da mineração, estudados por Rodrigues et. al. (2011) Rodrigues et al. (2012), como exibido no **gráfico 15**.

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012)

Gráfico 15 - Comparação do valor médio de referência (CR) com valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cu no tecido de *Anodontites tenebricosus*

6.2.2 – *Corbicula fluminea*

As amostras dos tecidos da espécie *Corbicula fluminea* apresentaram os seguintes valores médios de metais potencialmente tóxicos: 0,60 µg/g de Cd, 0,55 µg/g de Pb, 3,40 µg/g de Cr, 119 µg/g de Zn e 43,88 µg/g de Cu (**tabela 11**).

Tabela 11 – Valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de *Corbicula fluminea* por análise em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES)

Amostras	Cd (µg/g)	Pb (µg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Cu (µg/g)
CR					
Valores de referência	0,60 ± 0,16	0,55 ± 0,11	3,40 ± 0,51	119,82 ± 5,84	43,88 ± 0,35

A **tabela 12** apresenta uma comparação dos valores médios encontrados no ponto CR com os valores obtidos nos quatro pontos estudados por Rodrigues et. al. (2011b). De

acordo com esta tabela nota-se que o valor médio obtido no ponto CR para o Pb, Cr e Zn foram inferiores a todos os valores determinados pelos autores. Em relação aos metais Cd e Cu estes foram inferiores aos valores obtidos em três pontos.

Tabela 12 – Comparação dos valores médios de referência para os metais Cd, Pb, Cr, Zn e Cu detectados na base seca dos tecidos de *Corbicula fluminea* coletados no ponto (CR) com os pontos IR, PT, IP e SI estudados por Rodrigues et al. (no prelo). Análise realizada em ICP/MS, exceto para detecção do Zn (AES)

Amostras	Cd (µg/g)	Pb (µg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Cu (µg/g)
CR Valor médio de referência	0,60 ± 0,16	0,55 ± 0,11	3,40 ± 0,51	119,82 ± 5,84	43,88 ± 0,35
IR (Ilha Rasa)	0,92 ± 0,17	0,94 ± 0,15	7,53 ± 1,13	195,42 ± 22,63	103,94 ± 0,62
PT (Porto Tico)	0,87 ± 0,24	1,11 ± 0,20	7,87 ± 0,98	135,75 ± 16,75	104,04 ± 0,73
IP (Iporanga)	0,56 ± 0,13	4,25 ± 0,64	5,56 ± 0,39	129,15 ± 8,34	40,37 ± 0,69
SI (Sítio Isidro)	0,71 ± 0,15	5,57 ± 0,77	8,80 ± 1,05	138,58 ± 15,22	75,94

Assim como para a espécie *Anodontites tenebricosus*, os gráficos abaixo exibem uma análise do valor obtido para cada metal potencialmente tóxico separadamente. Para sua construção utilizou-se somente o valor médio bruto desconsiderando a variação química da análise.

Em relação aos valores médios encontrados para os metais Cd e Cu no ponto CR, estes foram inferiores aos valores obtidos por Rodrigues et. al. (2011) nos pontos IR, PT e SI. Entretanto, estes foram superiores aos valores médios verificados no ponto (IP) referente ao município de Iporanga (**gráficos 16 e 17**).

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b)

Gráfico 16 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cd em tecido da *Corbicula fluminea*

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b)

Gráfico 17 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cu em tecido da *Corbicula fluminea*

Os valores médios encontrados nesta pesquisa para os metais Pb, Zn e Cr foram inferiores a todos os valores determinados pelos autores, conforme exibido nas **gráficos 18, 19 e 20**, respectivamente.

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b).

Gráfico 18 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Pb em tecido da *Corbicula fluminea*

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b).

Gráfico 19 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Zn em tecido da *Corbicula fluminea*

IR, PT, IP e SI - pontos estudados por Rodrigues et al. (2011b).

Gráfico 20 - Comparação entre o valor médio de referência (CR) e os valores obtidos a jusante do descarte de rejeitos e escórias para o Cr em tecido da *Corbicula fluminea*

7 – Discussão

Os resultados obtidos com as análises realizadas nos sedimentos e no tecido das duas espécies de moluscos bivalves *Anodontites tenebricosus* e *Corbicula fluminea*, na área localizada a montante das fontes de contaminação pelas atividades de mineração e fundição, mostraram que os teores de metais potencialmente tóxicos foram, em sua maioria, menores do que os obtidos nos pontos localizados a jusante das minas Rocha e Panelas, estudados por Sousa (2011), Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012).

A partir desse ponto, serão apresentadas as discussões inerentes aos resultados obtidos para o sedimento e para os moluscos bivalves distintamente.

7.1 – Sedimento

As amostras de topo referente ao perfil de sedimento aluvionar apresentaram concentrações dos metais Pb, Zn e Cu inferiores as encontradas por Souza (2011) em amostras de topo coletadas em diversos pontos ao longo do rio Ribeira de Iguape com influência das atividades de mineração e fundição. Este fato pode ser explicado devido à presença destes metais na escória produzida no processo de fundição do minério de chumbo (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a).

Em todas as amostras de sedimento aluvionar, tanto referente à porção magnética quanto a porção não magnética, verificou-se a presença de todos os metais potencialmente tóxicos aqui estudados (Pb, Cr, Zn e Cu). Vale adicionar que estes metais apresentaram concentrações mais elevadas na porção magnética separada do sedimento aluvionar. De acordo com diversos trabalhos na literatura (GUIMARÃES, 2007; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a) a escória produzida em Panelas possui caráter magnético, apresentando elevados teores de Fe, Pb e Zn. Entretanto, as amostras de sedimento aqui analisadas foram coletadas a montante das minas, local sem a influência da escória de fundição.

Outro ponto importante tratado nesse mestrado referente às análises dessas amostras de sedimentos aluvionares é com relação à granulometria, visto que as maiores concentrações dos metais Pb, Cr, Zn e Cu foram verificadas nas frações granulométricas

mais finas. Esse comportamento para esses elementos já foi descrito em alguns trabalhos consultados (SALOMONS; FORSTNER, 1984; BAHENA-MANJARREZ; ROSALES-HOZ e CARRANZA-EDWARDS, 2002) nos quais se menciona que frações granulométricas mais finas são mais favoráveis a fixação de cátions metálicos, principalmente quando são constituídas por óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e argilo-minerais.

Em uma análise preliminar das concentrações de metais aqui analisados, verifica-se que a concentração obtida para o Cr foi nitidamente maior do que a dos demais metais. A concentração deste metal encontrada na fração - 0,125 + 0,088 do sedimento magnético foi praticamente dez vezes maior do que na mesma fração do sedimento não magnético provinda principalmente do mineral cromita (FeCr_2O_4) bastante freqüente e relativamente comum nestes sedimentos, como indicam outros trabalhos rio abaixo para sedimentos e que segundo Reimann e Caritat (1998) e Lopes Jr. (2005) é o principal mineral de Cr, o que pode indicar ser sua origem geogênica. Esses teores elevados de cromo provavelmente são procedentes de rochas metamáficas/ultramáficas que cruza o rio Ribeira no seu médio e alto curso e não de contaminação pelas atividades de mineração e fundição, segundo estudos realizados por Lopes Jr. (2005) e Guimarães (2007).

Os outros elementos apresentaram concentrações que podem ter origem geogênica ou não, a depender das características do meio físico e uso da porção localizada no Estado do Paraná.

7.2 – Moluscos bivalves

7.2.1 – *Anodontites tenebricosus*

As concentrações de Cd, Pb e Zn detectadas no tecido da espécie *Anodontites tenebricosus* obtidas em um ponto sem influência das atividades de mineração e fundição foram inferiores as concentrações obtidas em todos os pontos localizados a jusante das minas estudados por Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012). No entanto, este fato é ainda mais acentuado e preocupante para o chumbo, cuja concentração média aqui encontrada foi praticamente oito vezes menor a detectada nos estudos acima citados, o que

pode ser um indicativo de que a elevada concentração deste metal está nitidamente relacionada com as atividades de mineração e fundição realizadas no alto desta bacia hidrográfica, visto que a escória proveniente da mina de Panelas possui elevados teores deste metal (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a).

Em relação ao cádmio, os valores aqui encontrados foram inferiores aos detectados pelos autores acima citados, sendo a maior diferença verificada no ponto próximo a mina do Rocha. O Cd possui capacidade de interagir com moléculas de proteínas presentes nas membranas plasmáticas, conferindo-lhe propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica e persistência no ambiente, com inativação de diversos sistemas enzimáticos o que acarreta distúrbios nos processos metabólicos (BAIRD; CANN, 2011).

Em referência a concentração de Cr detectada nos tecidos desta espécie, este foi superior a dois dos pontos localizados a jusante das minas, estudados pelos autores Rodrigues et al. (2011b) e Rodrigues et al. (2012). Entretanto, como já discutido anteriormente, este metal possui pouca ou nenhuma relação com as atividades de mineração e fundição, sendo sua origem provavelmente geogênica.

Em referência aos metais Zn e Cu é importante ressaltar que diferentemente dos outros metais aqui estudados, estes metais são necessários aos organismos em seus processos metabólicos, sendo conhecidos como elementos essenciais (FÖRSTNER; WITMAN, 1983). Desta forma, os moluscos bivalves possuem como característica à acumulação de zinco e cobre em seu organismo, uma vez que estes metais estão intimamente relacionados com suas funções reprodutivas e com a maturação das gônadas (MCCULLOCH et al., 1989). Sabe-se também que o Cu é um importante componente da hemolinfa que circula todo o corpo dos invertebrados, responsável pela síntese de hemocianina e transporte de oxigênio (TIMMERMANS, 1993).

O valor médio obtido para o Zn foi inferior aos valores obtidos por Rodrigues et al. (2011) e Rodrigues et al. (2012), nos pontos localizados a jusante das atividades de mineração e fundição, o que possui relação ao fato da escória de fundição possuir além de Fe e Pb, elevados teores de Zn, relacionado com seu processo de produção (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a). No entanto, o valor encontrado a montante das atividades de mineração e

fundição é considerado alto, o que pode ser explicado pela utilização deste metal pelos organismos para realizações de suas funções metabólicas.

A concentração do Cu encontrada nesta pesquisa foi superior à obtida nos espécimes coletados em pontos sob a influência das minas estudados pelos autores citados acima, o que pode estar relacionada com a utilização do Cu pelo molusco em reações metabólicas, porém ainda não se tem uma explicação precisa para este fato.

7.2.2 – *Corbicula fluminea*

Para a espécie *Corbicula fluminea* as concentrações de Pb, Zn e Cr foram inferiores as concentrações encontradas em todos os pontos estudados por Rodrigues et al. 2011b. Em relação à concentração média de chumbo esta foi praticamente dez vezes inferior às concentrações obtidas em pontos sob influência das atividades de mineração e fundição. Esta grande diferença nas concentrações encontradas a montante e a jusante das atividades de mineração e fundição estão relacionadas com o fato da escória, produzida durante os processos de fundição do minério na mina de Panelas, apresentar elevados teores dos metais Pb e Zn (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a). Vale ressaltar que o Zn, como discutido anteriormente para a espécie *Anodontites tenebricosus*, é um elemento necessário para a realização das funções metabólicas do organismo, que possuem características naturais para acúmulo deste metal, o que pode explicar o fato da concentração encontrada a montante não ser tão discrepante da concentração encontrada a jusante, como acontece com o chumbo. Em relação aos valores de Cr verificados nos tecidos desta espécie, estes são originados provavelmente devido ao intemperismo das rochas metamáficas/ultramáficas que cruza o rio Ribeira no seu médio e alto curso e não de contaminação por atividade antrópica (LOPES Jr., 2005).

A concentração de Cd verificada, considerando a variação química da amostra, foi muito próxima da concentração obtida no ponto de Iporanga, estudado pelos mesmos autores citados acima. Já em relação ao Cu, a concentração aqui verificada foi superior quando comparada com a concentração observada neste mesmo ponto de Iporanga. Este fato pode estar relacionado ao tamanho, idade e demais fatores fisiológicos dos espécimes de moluscos aqui estudados.

8 – Conclusões

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se concluir que:

1 – Os valores relativos aos metais chumbo, zinco e cobre detectados no sedimento aluvionar foram inferiores aos encontrados por outros autores em pontos localizados ao longo do rio Ribeira de Iguape, a jusante das minas, o que possibilita a utilização desses valores como referência;

2 – Os valores médios dos metais chumbo, cádmio e zinco verificados no tecido da espécie *Anodontites tenebricosus* podem ser utilizados como um indicativo para se determinar o real aumento da concentração dos metais potencialmente tóxicos na bacia do rio Ribeira de Iguape, pelo fato de terem sido inferiores aos teores encontrados por outros autores em estudos a jusante das minas;

3 – Em relação às concentrações de Cu encontradas no tecido da espécie *Anodontites tenebricosus*, estas foram superiores a todos os pontos localizados a jusante das minas estudados pelos mesmos autores. Este fato pode estar relacionado com a utilização do Cu pelo molusco em reações metabólicas, porém ainda não se tem uma explicação precisa para esse fato;

4 - Os valores médios referentes aos metais chumbo, cádmio, zinco e cobre obtidos pela análise química dos tecidos da espécie *Corbicula fluminea* foram menores do que os detectados por outros autores em locais a jusante das minas, o que permite utilizar estes valores como referência;

5 - De maneira geral, as concentrações dos metais potencialmente tóxicos analisados tanto nas amostras de sedimento aluvionar quanto nos tecidos das espécies *Anodontites tenebricosus* e *Corbicula fluminea* no ponto “CR-Criminosas” são inferiores em sua maioria as obtidas nos pontos onde há influência das atividades de mineração e fundição, o que permite considerar esses dados como referência;

6 – Quanto aos sedimentos magnéticos e não magnéticos, ficou claro que o Cr ocorre em maior concentração no sedimento magnético. O mineral cromita (FeCr_2O_4) possui certo magnetismo, assim acredita-se que essa elevada concentração seja decorrente

da presença desse mineral. Não foi realizado difratometria de raios X (DRX) para tal determinação;

7 – Por outro lado, o mesmo sedimento magnético apresentou maior concentração para Pb, Zn e Cu do que o sedimento não magnético. O ponto em questão (CR) encontra-se quilômetros acima do local da disposição e lançamento de escória no rio (GUIMARÃES e SIGOLO, 2008a). Assim, esse fato é uma constatação de que esses metais aqui analisados também estejam associados a materiais magnéticos de modo natural. Não temos uma explicação técnico-científica para este fato. Esta ocorrência torna clara a importância de se estabelecer valores de referência como medida relativa para distinguir concentrações naturais de um elemento e as proporcionadas pela ação antrópica.

9 – Referências Bibliográficas

ABESSA, D. M. S. et al. Biomarcadores de efeito em *Corbicula fluminea* provenientes de rio contaminado por antigas atividades mineradoras: o caso do Rio Ribeira de Iguape SP .In XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA - XI-ECOTOX. Bombinhas – SC. Brasil, 2010.

ABESSA, D. M. S. **Análise ecotoxicológica e biomonitoramento em bivalves do Rio Ribeira de Iguape – avaliação da poluição.** Relatório de atividades. FAPESP, 2011. 55p.

ALLOWAY, B. J.; AYRES. D. C. **Chemical principles of environmental pollution.** London: Chapman & Hall, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS – ABNT. **NBR10004:** Resíduos sólidos - classificação - NBR 10004. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

BaHENA-MANJARREZ, J.L.; ROSALES-HOZ, L.; CARRANZA-EDWARDS, A. Spatial and temporal variation of heavy metals in a tropical estuary. **Environmental Geology.** v. 42, p 575-582, 2002.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental.** 4 ed. Porto Alegre: Bookman. 2011.

BEASLEY, C. R.; TAGLIARO, C. H.; FIGUEIREDO, W. B. 2003. The occurrence of the Asian clam *Corbicula fluminea* in the Lower Amazon Basin. **Acta Amazonica**, 33 (2): 317-324.

BELLOTTTO, V.R. et al. Biomonitoramento ativo de metais traço e efeito biológico em mexilhões transplantados para área de influência de efluente de indústria de beneficiamento de aço - fase I. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 9, n. 2, p. 33-37, 2005.

CAMPANHA, G. A. C.; SADOWSKI, G. R. Tectonics of the Southern Portion of the Ribeira Belt (Aparai Domain). **Precambrian Research.** Amsterdam: Elsevier, v.98, n.1, 31-51. 1999.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT - CCME. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In: **Canadian environmental quality guidelines.** Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999.

CASSIANO, A. M. **Estudo da contaminação por metais na bacia do Rio Ribeira de Iguape (SP-PR): Estratégias para a remediação da área de disposição de rejeitos da mina do Rocha.** 2001. 159f. Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

CASTELLANOS, Z.J.A.; LANDONI, N. **La familia Mycetopodidae Gray, 1840 em La Republica Argentina.** In RINGUELET, RA. (Ed.). Fauna de água dulce de la Republica Argentina. FECIC. v. 16, p. 1-86, 1990.

CENTRO TECNOLÓGICO DA FUNDAÇÃO PAULISTA DE TECNOLOGIA E EDUCAÇÃO - CETEC. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Bacia do Ribeira de Iguape e Litoral Sul (Relatório Zero)**. São Paulo: CETEC, 2002.

CHAPMAN, B.M.; JONES, D.R.; JUNG, R.F. Mechanisms of metal transport in surfasse water. **Int. Conf. Heavy Metals Envir.** Heidelberg. v. 1, p. 688 – 691. 1983.

COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL – CBH-RB. **Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento nº 11: Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. Disponível em: <http://www.sigrb.com.br>. Acessado em agosto de 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Indicadores da qualidade ambiental do Rio Ribeira de Iguape: considerações preliminares**. São Paulo. CETESB. 1991. 33p.

CORSI, A. C. **Estudo da dispersão de metais pesados em águas e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de chumbo-zinco-prata: O exemplo das jazidas Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira, PR)**. 1999. 139f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1999.

CORSI, A. C.; LANDIM, P. M. B. Chumbo, zinco e cobre em sedimentos de corrente nos Ribeirões Grande, Perau e Canoas e Córrego Barrinha no município de Adrianópolis (Vale do Ribeira, PR). **Geociências. Unesp**. v. 22, n. especial, p. 49-61. 2003.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 2003. 111f. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

DAITX, E. C. **Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR)**. 1996. 453f. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista – UNESP. Rio Claro, 1996.

DALMAS, F. B. **Geoprocessamento aplicado à gestão de resíduos sólidos na UGRHI 11 – Ribeira de Iguape e Litoral Sul**. 2008. 157f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências da USP. São Paulo, 2008.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – DAEE. Dados da rede básica do Estado de São Paulo. [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <leticiamanolio@hotmail.com> em out. 2011.

EYSINK, G. G. et al. Metais pesados no Vale do Ribeira e Iguape-Cananéia. **Ambiente**. São Paulo. v. 2. p.6-13. 1988.

FERREIRA, N. L. S. **Aspectos da geoquímica ambiental da Mina do Rocha – PR.** 1994. 94f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1994.

FIGUEIREDO, B.R. **Contaminação ambiental e humana por chumbo no Vale do Ribeira (SP-PR).** 2005. Disponível em: <http://www.comciencia.br/reportagem/2005/11/09.shtml>. Acesso em Agosto de 2009.

FLEISCHER, R. A pesquisa de chumbo no Brasil. In: **SBG, Congr. Bras. Geol.**, v.29, n. 1, p. 19-32, 1976.

FÖRSTNER U. Metal speciation – general concepts and applications. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.51, p.5-23, 1983.

FÖRSTNER U. **Contaminated sediments: lectures on environmental aspects of particle-associated chemicals in aquatic systems.** Berlin: Springer-Verlag.1989. 157p.

FÖRSTNER U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal pollution in the aquatic environment.** 1st ed. Heidelberg. Springer Verlag. 1983. 486p.

FRANCHI, J.G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados.** 2004. 198f. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

GALVÃO, P.M.A. et al. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v.13, p.59-66, 2009.

GOLDBERG, E. D. Marine geochemistry. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v. 12, p. 29-48, 1954.

GUIMARÃES, V. **Distribuição de metais pesados provenientes dos resíduos de lodo de esgoto em ambiente lacustre.** 2001. 111f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2001.

GUIMARÃES, V. **Resíduos de mineração e metalurgia: Efeitos poluidores em sedimentos e em espécies biomonitora – Rio Ribeira de Iguape – SP.** 2007. 160f. Tese (Doutorado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Associação de Resíduos da metalurgia com Sedimentos em Suspensão – Rio Ribeira de Iguape. **Revista Geologia USP Série Científica.** v.8, n.2, p. 1-10, 2008a.

GUIMARAES, V.; SIGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie Bioindicadora (*Corbicula Fluminea*) Rio Ribeira de Iguape- SP. **Química Nova (Impresso)**, v. 31, p. 1696-1698, 2008b.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. “Heavy metals”— a meaningless term? **Pure Appl. Chem.** v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo.** v.1, 1981.

INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL - ISA -. **Agenda socioambiental de comunidades quilombolas do Vale do Ribeira.** 2008.

JACOMINI, A. E. **Bioacumulação do herbicida atrazina pelas espécies de bivalves límnicos *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) e *Corbicula fluminea* (Müller, 1774).** 2002. 89f. Tese (Mestrado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto , Universidade de São Paulo. São Paulo. 2002.

JOHNSON, R. K.; WIEDERHOLM, T. & ROSENBERG, D. M., 1993. Freshwater biomonitoring using individual organisms, populations, and species assemblages of benthic macroinvertebrates. In: **Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates** (D. M. Rosenberg & V. H. Resh, ed.), p. 40-158, New York: Chapman & Hall. 1993.

KAWAKUBO, F. S. Avaliação das mudanças na linha de costa na foz do rio Ribeira de Iguape/desembocadura lagunar da Barra do Icapara (litoral sul de São Paulo - Brasil) utilizando dados do Landsat MSS, TM e ETM+. **Investigaciones Geográficas, Boletín del Instituto de Geografía, UNAM.** v. 68, p. 41-49, 2009.

LAZORCHAK, J.M. et al. 2003. U.S. EPA Biomonitoring and Bioindicator Concepts Needed to Evaluate the Biological Integrity of Aquatic Systems. In: **Bioindicators/Biomonitoring - Principles, Assessments, Concepts.** MARKERT, B. A.; BREURE, A.M.; ZECHMEISTER, H.G. (Ed.) Elsevier. Cap. 23, p. 831 – 873.

LEA, I.. Observations on the Naiades, and descriptions of new species of that, and other families. **Transactions of the American Philosophical Society**, Philadelphia, 5: 23-119. 1834

LOPES, J. L. C. et al. *Anodontites trapesialis*: a biological monitor of organochlorine pesticides. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 23, n. 3, p. 351-354, 1992.

LOPES, Jr. I. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente.** São Paulo. CPRM 77p. 2005.

MANSUR, M.C.D.; PEREIRA, D. Bivalves límnicos da Bacia do rio do Sinos, Rio Grande do Sul, Brasil (Bivalvia, Unionoidea, Veneroidea e Mytiloidea). **Revista Brasileira de Zoologia**, v.23, p. 1123-1147, 2006.

MARQUES, M. N. **Avaliação do impacto de agrotóxico em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade.** 2005.

218f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.

MARTINS, L. M. P.; SIGOLO, J. B.; GUIMARÃES, V. Determinação de valores de referência para metais pesados na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape (PR/SP). In: XI CONGRESSO BRASILEIRO DE ECOTOXICOLOGIA - XI ECOTOX, 2010. **Anais.** Bombinhas - SC. 2010.

MARTINS, L. M. P.; SIGOLO, J. B.; RODRIGUES, V.G.S. Valores de background para metais potencialmente tóxicos em moluscos biomonitores do rio Ribeira de Iguape (PR/SP). In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2011. **Resumo expandido.** Gramado – RS. v. 1, p. 305-308, 2011.

McCULLOCH, A.W. et al. Zinc from oyster tissue as causative factor in mouse death in official bioassay for paralytic shell fish poison. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.** v.72, p. 384-6. 1989.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA. **Lista Nacional das Espécies da Fauna Brasileira Ameaçadas de Extinção.** 2003. Disponível em: www.meioambiente.es.gov.br. Acessado em: outubro de 2011.

MORAES, R.P. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape, São Paulo.** 1997. 94f. Dissertação (Mestrado em Geociências), Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1997.

MORI, P. E. et al. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University. **Revista Brasileira Geociências**, v. 29, n. 3, p. 441-446, 1999.

MÜLLER, O.F. VON. **Vermium Terrestrium et Fluviatilum, seu Animalium, Infusorium, Helminthocorum, et Testaceocorum, non Sarinorum, Succincta Historia.** Havniae and Lipsiae, Heineck and Faber, vol. 2, 214p. 1774.

OLIVEIRA, M. A. F. et al. Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfíbolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira. **Geologia da USP Série Científica**, 2: 161-170, 2002.

PELTIER, G. L. et al. Using trace element concentrations in *Corbicula fluminea* to identify potential sources of contamination in an urban river. **Environmental Pollution**. v. 154, p. 283-290, 2008.

QUEVAUVILLER, Ph. et al. Certification of trace metal extractable content in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. **The Science of the Total Environment**, v.205, p.223-234, 1997.

REIMANN, C.; CARITAT, P. **Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist.** First Edition. Heidelberg. Springer Verlag. 1998. 398p.

- ROCHA, A. J. D. **Perfil analítico do Chumbo**. Rio de Janeiro: DNPM, 76p. 1973.
- RODRIGUES, A. S. L.; NALINI Jr., H. A. Valores de *background* geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 62, n. 2, p. 155-165, 2009.
- RODRIGUES, V. G.S. et al. Detecção de Pb, Cd, Cr e Zn em bivalve limnico de água doce - Rio Ribeira de Iguape. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2011. Gramado – RS. v. 1. p. 1889-1892. 2011a.
- RODRIGUES, V. G. S. et al. Determinação de metais pesados em amostras de bivalves de água doce por ICP/MS. **Revista Química Nova**. 2011b. No prelo.
- RODRIGUES, V.G.S. et al. Uso do Bivalve Límico *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) no biomonitoramento de metais do Rio Ribeira de Iguape. **Química Nova (Inpresso)**, v. 35, p. 454-460, 2012.
- SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, Elsevier, n. 52, p.5-23, 1995.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, W. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- SANTANA, C. L. **Geomorfologia da planície fluvial do rio Ribeira de Iguape entre Sete Barras e Eldorado (SP): Subsídios ao planejamento físico-territorial de áreas inundáveis**. 2008. 297f. Tese (Dissertação em Geografia Física), Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.
- SÃO PAULO (Estado). Lei Estadual n. 7.663, de 30 de dezembro de 1991. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos. São Paulo. 13p.
- SÍGOLO, J.B. et al. O. Metais pesados em sedimentos ativos de corrente do Rio Ribeira de Iguape (SP). Implicações ambientais. In: IX CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA – BELÉM/PA. 2003. **Livro Resumo**, p. 548-550. 2003.
- SÍGOLO, J. B. **Contribuições passadas e atuais na constituição do sedimentos e espécies bioindicadoras/biomonitoras no Rio Ribeira de Iguape – SP**. Relatório Técnico científico. CNPq. 2010. 28p.
- SOUSA, K. V. C. **Avaliação da concentração de metais tóxicos no sedimento de fundo e em suspensão do rio Ribeira de Iguape**. 2011. 71f. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual Paulista - UNESP. São Vicente. 2011.
- TAVARES, T.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Revista Química Nova**. v.15, n. 2, p. 147 – 154, 1992.

TESSLER, M. G. **Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo**. 2001. 155f. Tese (Livre-Docência em Ciências), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

TIMMERMANS, K.R. Accumulation and effects of trace metals in freshwater invertebrates. In: DALLINGER, R.; RAINBOW, P.S. (Ed.) **Ecotoxicology of metals in invertebrates**. Boca Raton: Lewis Publishers. 1993. Cap. 8, p. 133-148.

TOMAZELLI, A.C. **Biomonitoramento de metais pesados em duas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo, utilizando como monitor biológico o bivalve límico *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819)**. 1999. 63f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba: Universidade de São Paulo, 1999.

TOMAZELLI, A. C. **Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**. 2003. 124f. Tese (Doutorado em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2003.

TOMAZELLI, A. C. et al. Biomonitoring of Pb and Cd in two impacted watersheds in Southeast Brazil, using the freshwater mussel *Anodontites trapesialis* (Lamarck, 1819) (Bivalvia : Mycetopodidae) as a biological monitor. **Braz. arch.biol. technol.** v.46, n.4, p. 673-684. 2003.

TRONCON, E.K.; AVELAR, W.E.P. A new occurrence of *Anodontites tenebricosus* (Bivalvia: Mycetopodidae) in the Sapucaí river basin, São Paulo, Brazil: environmental and conchological aspects. **Braz. J. Biol.**, v. 71, n.3, p. 629-637, 2011.

U.S ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Biological Indicators of Watershed Health**. Disponível em: <http://www.epa.gov/bioiweb1/html/indicator.html>. Acessado em: 7 de novembro de 2011.

ZHOU, Q. et al. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. **Analytica chimica acta**. v. 606, p. 135–150, 2008.