

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**Setor de Ciências Agrárias**  
**Departamento de Solos e Engenharia Agrícola**  
**Pós-Graduação em Ciência do Solo**

**MAÍSA DE ANDRADE**

**Pb e Zn EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE  
METAIS PESADOS, EM ADRIANÓPOLIS-PR**

**CURITIBA**

**2009**

**MAÍSA DE ANDRADE**

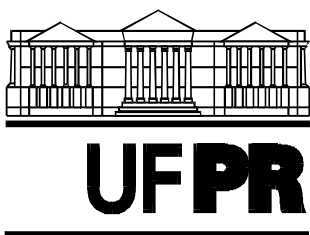
**Pb e Zn EM ÁGUAS E SEDIMENTOS DE ÁREA DE MINERAÇÃO E METALURGIA DE  
METAIS PESADOS, EM ADRIANÓPOLIS-PR**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências do Solo do Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo - Área de Concentração em Qualidade e Sustentabilidade Ambiental - Linha de Pesquisa: Poluição do Solo e Recuperação de Áreas Degradadas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

**CURITIBA**

**2009**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE SOLOS E ENGENHARIA AGRÍCOLA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO  
SOLO(MESTRADO)

Rua dos Funcionários, 1540-Curitiba/PR-80035-050-Fone/Fax 41-  
3350-5648

Página: [www.pgcisolo.agrarias.ufpr.br/](http://www.pgcisolo.agrarias.ufpr.br/)

E-mail: [pgcisolo@ufpr.br](mailto:pgcisolo@ufpr.br)

## P A R E C E R

Os Membros da Comissão Examinadora, designados pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado, apresentada pela candidata **MAÍSA DE ANDRADE**, sob o título: "**Pb e Zn em águas e sedimentos de área de mineração e processamento de Pb, em Adrianópolis-PR**", requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Ciência do Solo – Área de Concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após haverem analisado o referido trabalho e argüido a candidata, são de Parecer pela "**APROVAÇÃO**" da Dissertação, completando assim, os requisitos necessários para receber o diploma de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração: "Qualidade e Sustentabilidade Ambiental"**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 29 de maio de 2009.

Prof. Dr. Vander de Freitas Mello, Presidente.

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, Iº. Examinador.

Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo, IIº. Examinador.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luiz Carlos e Clarice, pelo apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

Às minhas irmãs, pelo amor demonstrado, o qual sempre me deu força para seguir em frente.

Ao Diego, pela paciência e ajuda que foi fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vander de Freitas Melo pela orientação, apoio, companheirismo e compreensão durante o desenvolvimento desse trabalho;

Aos professores do programa de Pós-graduação pela contribuição com seus conhecimentos, em especial ao Prof. Dr. Luiz Cláudio de Paula Souza e Prof. Dra Nerilde Favaretto, pelas importantes sugestões e auxílios que enriqueceram o trabalho;

Ao professor Júlio César Rodrigues de Azevedo, pelo auxílio.

Aos Gerson Novicki, secretário do curso de pós-graduação.

À Maria Aparecida Carvalho dos Santos, técnica do Laboratório de Mineralogia do Solo, pela amizade e colaboração durante a realização do trabalho. À Mônica Soares de Campos pelo auxílio no laboratório e amizade demonstrada.

Ao professor Dr. Marco Tadeu Grassi, pelo auxílio e sugestões para o trabalho.

À UFPR e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo pela oportunidade de realização deste trabalho.

## RESUMO

As atividades de mineração e industrialização de metais representam perigosas fontes poluidoras do ambiente pois, uma vez no ambiente, os metais pesados tendem a se acumular, provocando elevação constante de seus níveis. A área de estudo situa-se no município de Adrianópolis (PR), fronteira com o Estado de São Paulo, próxima às margens do rio Ribeira. No local foram desenvolvidas por um período de aproximadamente 50 anos atividades de mineração e metalurgia de Chumbo (Pb) por uma empresa. Em 1995, essa mineradora encerrou suas atividades deixando cerca de 177.000 toneladas de resíduos de beneficiamento de Pb a céu aberto, sem a menor preocupação com os possíveis danos ao meio ambiente. Neste sentido, vários estudos estão sendo conduzidos na área, com o objetivo de caracterizar os impactos ambientais nos diferentes compartimentos ambientais da região e propor medidas alternativas de remediação. O objetivo deste trabalho foi avaliar a contaminação por metais (Pb e Zn) das águas superficiais e subterrâneas e dos sedimentos da área de estudo. As amostras foram coletas em períodos estacionais, totalizando quatro coletas ao longo do trabalho. Em cada amostragem, foram coletadas 21 amostras de água e 19 amostras de sedimento. As amostras foram coletadas na região onde eram desenvolvidas as atividades de mineração e processamento de chumbo, dentro e fora dos limites da fábrica. Os metais foram determinados na água na fração total pelo método SW 846-3015 A EPA, solúvel de acordo com o método descrito no APHA et al. e particulado pela diferença entre o teor total e o teor solúvel. Para determinar os teores totais de metais no sedimento, foi realizada a digestão das amostras pelo método SW 846-3051A EPA. Os teores trocáveis foram obtidos utilizando  $\text{BaCl}_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  como extrator. No sedimento, determinou-se também a associação do teor total de metal à fração argila do sedimento. Para o Pb, principal contaminante da região, observou-se na água teores acima do limite permitido pela Resolução Conama 357/05, atingindo no ponto 16 uma concentração total de aproximadamente 80 vezes acima do limite permitido. O ponto 16 foi o local que apresentou os maiores teores de todos os metais, tanto para a água quanto para o sedimento. As altas concentrações observadas neste ponto refletem a sua localização na paisagem, já que este ponto recebe a contribuição de toda a água de lavagem da fábrica. A análise da água subterrânea indicou que, apesar dos baixos teores encontrados na água, os sedimentos mostraram-se importante compartimento acumulador de metais, principalmente Zn e Pb. De maneira geral, os sedimentos apresentaram baixos teores trocáveis de metais, indicando que os elementos depositados junto ao sedimento não estão prontamente biodisponíveis. Porém, altos teores foram detectados em alguns pontos, o que indica ser o sedimento uma fonte potencial de contaminação das águas pela possível remobilização de metais. Os resultados indicaram que as atividades de mineração contribuíram para o enriquecimento de Pb e Zn na água e, principalmente, nos sedimentos da área de estudo.

Termos de Indexação: Contaminação ambiental; Vale do Rio Ribeira; Formas de Pb e de Zn.

## ABSTRACT

The activities of mining and industrialization pose dangerous sources of metal pollution of the environment because once the environment, heavy metals tend to accumulate, resulting in elevation of its levels. The study area is located in the municipality of Adrianópolis (PR), bordering the State of São Paulo, near the banks of the river Ribeira. On site were developed mining and metallurgical activities of Lead (Pb) per a period of approximately 50 years by a company. In 1995, it closed its mining activities leaving about 177,000 tonnes of waste treatment of Pb in the open without the slightest concern about possible damage to the environment. In 1995, it closed its mining activities leaving about 177,000 tonnes of waste treatment of Pb in the open without the slightest concern about possible damage to the environment. Accordingly, several studies are being conducted in the area, aiming to characterize the environmental impacts in different environmental compartments of the region and propose alternative measures of remediation. The objective of this study was to evaluate the contamination by metals (Pb and Zn) of surface and groundwater and sediments of the study area. Samples were collected at seasonal periods, totaling four collections throughout the work. In each sampling, 21 samples were collected from 19 samples of water and sediment. Samples were collected in the region where the activities were developed for mining and processing of lead, inside and outside the factory. The metals were determined in the water in the fraction in total by EPA method SW 846-3015, soluble by the method described in APHA et al. particles and the difference between the total content and soluble content. To determine the total levels of metals in the sediment was carried out the digestion of samples by the method EPA SW 846-3051A. The levels were obtained using exchangeable  $\text{BaCl}_2$  0.1 mol.L<sup>-1</sup> as extractant. In the sediment, it is also the association of the total content of metal to the clay of the sediment. For Pb, the main contaminant in the region, was observed in the water levels above the limit allowed by CONAMA Resolution 357/05, to a point 16 in the total concentration of approximately 80 times above the permitted limit. The point 16 was the place that showed the highest levels of all metals, both for water and for the sediment. The high concentrations observed here reflects its location in the landscape, as this gets the contribution of all the water from the washing of factory. The analysis of the groundwater indicated that, despite the low levels found in water, sediments were shown to be major storage compartment of metals, mainly Zn and Pb. In general, the sediments showed low levels of exchangeable metals, indicating that the items deposited with the sediment are not readily bioavailable. However, high levels were detected in some points, indicating that the sediment a potential source of contamination of water by the possible remobilization of metals. The results indicated that the mining activities contributed to the enrichment of Pb and Zn in water and, especially, the sediments of the study area.

Index Terms: Environmental Pollution; Ribeira River Valley; Pb and Zn forms.

## INTRODUÇÃO

O aporte de metais pesados em corpos aquáticos pode ocorrer naturalmente por meio de processos geoquímicos e intemperismo do material de origem ou como resultado de atividades antrópicas. Dentre as fontes diretamente relacionadas a essas atividades podemos citar, entre outras, o descarte de efluentes industriais e domésticos e a carga difusa urbana e agrícola (Hortellani et al, 2008).

As atividades mineradoras também são fontes conhecidas de aporte de metais pesados para os sistemas aquáticos (Yabe e Oliveira, 1998; Rietzler et al., 2001; Bosso et al., 2008). A liberação desses poluentes para o meio pode ocorrer por meio da lixiviação de rejeitos estocados, dos efeitos de erosão e do rompimento de barragens e, uma vez nos corpos aquáticos, podem ser transportados ocasionando contaminação de ambientes distantes das fontes de poluição (Paoliello e Chasin, 2001). Silva et al. (2009) encontraram concentrações extremamente altas de Pb, Zn e Cd em sedimentos coletados nos primeiros 2,5 km a partir da mina abandonada de Coval da Mó, em Portugal.

Na água, os metais pesados podem estar presentes em diferentes formas ou espécies dependendo das condições físicas e químicas do meio, como íons livres, complexados com compostos solúveis orgânicos ou minerais (fração dissolvida), associados à matéria orgânica ou mineral insolúvel (fração particulada). A presença de material particulado em suspensão, formada por vários compostos, como material orgânico e óxidos metálicos, influencia diretamente o comportamento dos elementos, pois afeta a fração dissolvida, o tempo de residência e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e o transporte no curso de água (Oliveira, 2007; Bosso e Enzweiler, 2008). Devido a importância da partição de metais pesados entre as fases dissolvida e particulada, a toxicidade não pode ser atribuída exclusivamente à fração total presente no meio. Apesar disso, mesmo sendo um dos padrões de qualidade de água mais relevantes no Brasil, a Resolução número 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente de março de 2005, contempla valores máximos permissíveis referentes somente apenas à fração total para a grande maioria dos metais (Conama, 2005).

Os sedimentos são formados por partículas minerais e orgânicas de vários tamanhos que se encontram em contato com a porção inferior dos corpos d'água. O sedimento é o compartimento de maior concentração de metais (Lemes et al., 2003), os quais podem ser liberados por alterações nas condições biológicas, físicas e químicas, como pH e potencial redox (Jesus et al., 2004; Santana e Barroncas, 2007; Hortellani et al., 2008), o que ocasiona a contaminação da água e a transferência e bioacumulação desses poluentes para a cadeia trófica (Alves et al., 2001; Gardolinski et al., 2002; Jesus et al., 2004). Desta forma, dependendo de sua natureza e do ambiente em que se encontram, os sedimentos podem representar fonte ou sumidouro para os metais pesados provenientes das águas (Lima et al., 2001).

O presente trabalho foi conduzido no município de Adrianópolis, localizado às margens do rio Ribeira, estado do Paraná. Nesse local foram desenvolvidas durante 50 anos as atividades mineração da galena (PbS) e de primeira fusão de Pb. Apesar do o principal enfoque estar relacionado ao Pb, outros elementos, como Ag e Zn, também foram explorados e beneficiados na região (Corsi e Landim, 2003). Em 1995 a mineradora encerrou suas atividades deixando a céu aberto, sem nenhuma proteção, cerca de 180 Gg de resíduos de beneficiamento da galena (Cassiano, 2001). Eysink et al. (1988) observaram que os sedimentos do rio Ribeira apresentavam elevados teores de metais pesados, principalmente Pb, em locais próximos à fábrica. Estudos mais recentes na área demonstraram que os efeitos da mineração e metalurgia de Pb ainda se faziam presentes. Kummer (2008) determinaram as características químicas e mineralógicas e promoveram a especiação de Pb e Zn dos solos por meio de extrações seqüenciais. A contaminação dos solos argilosos próximos à fábrica e ao rio Ribeira por materiais particulados das chaminés mostrou-se mais prejudicial ao ambiente em virtude dos maiores teores totais ( $19.434,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de formas de maior solubilidade de Pb (trocável - extraído com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  -  $903,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Nos trabalhos de Barros et al. (2010a, b) foram gerados indicadores de qualidade dos solos por meio de avaliações físicas, químicas, microbiológicas, da mesofauna e de plantas nativas: o maior número de bactérias esporuláveis no solo mais poluído foi interpretado como um mecanismo de resistência desses organismos aos elevados teores de Pb. Os autores observaram também que a maioria das plantas nativas estudadas apresentou toxidez de Pb e Zn, sendo encontrados os maiores teores desses metais nas raízes das plantas (máximo de  $939,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Com relação a contaminação da população do entorno da área de estudo, Paoliello et al. (2002) coletou amostras de sangue de crianças em três municípios da região do Vale do Ribeira nos anos de 1999 e 2000 e estabeleceram relação direta entre distância das residências onde os minérios eram processados e teor de Pb no sangue. Em estudo similar, Cunha (2003) avaliou o sangue de 335 crianças em idade escolar (7 a 14 anos), que moravam no entorno da antiga área de mineração (Vila Mota), e constatou que 70% das crianças apresentaram teores de Pb três vezes superiores aos limites preconizados pela Organização Mundial de Saúde.

Na atualidade, a área sob influência direta das atividades de mineração e metalurgia de Pb em Adrianópolis constitui o maior passivo ambiental do estado do Paraná e se tornou, também, grande problema de saúde pública pela contaminação da população. Dessa forma, estudos de diagnóstico na área são fundamentais, principalmente, quando se avalia a qualidade da água dissipada da mina e utilizada pelos moradores. Nesse trabalho são apresentados os teores de Pb e Zn em amostras de água superficiais e subterrâneas e sedimentos coletados em corpos aquáticos, com diferentes distâncias da usina de beneficiamento dos metais pesados. Procurou-se, também,



relacionar os diferentes ambientes de contaminação dos solos (material particulado ou disposição direta de resíduos sobre a superfície) com a contaminação dos cursos d'água e dos sedimentos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Descrição da área

A área estudada situa-se no município de Adrianópolis (PR), próxima às margens do rio Ribeira (Figura 1). A Bacia do Alto Vale do Ribeira ocupa uma área aproximada de 25.000 km<sup>2</sup>, percorre 220 km em terras paranaenses e 360 km no Estado de São Paulo, compreendendo 32 municípios (Maack, 1981). O Rio Ribeira de Iguape é classificado, segundo a Resolução CONAMA 357/2005 (Conama, 2005), como um corpo d'água classe II em todo o seu percurso. Essa classificação disponibiliza a utilização de suas águas, entre outras finalidades, para consumo humano após tratamento convencional, recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), irrigação de hortaliças, plantas, aquicultura e a atividade de pesca.

O clima da região, segundo a classificação de Koppen, é subtropical úmido mesotérmico, com verões quentes e com concentração de chuvas (temperatura média superior a 22°C), invernos com geadas pouco frequentes (temperatura média inferior a 18°C), sem estação seca definida. As médias de precipitação pluviométrica anual da região ficam em torno de 1.500 a 2.500 mm.

O área de estudo possui relevo montanhoso, constituída por morros com encostas retilíneas e topos curtos (Figura 1), o que favorece, juntamente com o predomínio de solos rasos (ausência de horizonte B), os processos erosivos (Barros et al., 2010a).

Na figura 1 e Quadro 1 são mostrados a localização e algumas características dos pontos de coleta das amostras. Com a finalidade de avaliar as concentrações naturais de Pb e Zn da região, foram coletadas amostras nas duas únicas nascentes (A e B) da área sob influência direta das atividades de mineração e metalurgia de metais pesados. Esses pontos de coleta foram considerados como referências, devido ao fato de localizarem-se em uma posição mais elevada e supostamente não foram impactados pelas atividades de mineração (pontos 1 e 9). A partir da localização de cada nascente foram coletadas amostras de água e de sedimento, até o rio Ribeira. Para a avaliação de Pb e Zn na água subterrânea foram coletadas amostras no interior de um túnel de mineração, a aproximadamente 300 m de distância de sua entrada (ponto 5). Foi avaliada a água consumida pela população das vilas habitadas no entorno da usina de beneficiamento (pontos 20 e 21).



300 0 300 600 Metros



Sistema de Projeção: Universal Transversa de Mercator (UTM). Datum: SAD-69.

Figura 1. Fotografia aérea georreferenciada com a localização dos pontos de coleta das amostras a partir das duas únicas nascentes da área (1 e 9): pontos 1 a 19 - coleta de água e sedimento; pontos 20 e 21 - coleta de água. A fábrica desativada é representada pelo círculo maior e claro próximo ao rio Ribeira e as linhas pontilhadas indicam os locais onde a água deixa de escorrer na superfície e entram nos antigos túneis de mineração (água subterrânea). O maior volume de rejeitos sólidos da metalurgia de metais pesados estava espalhado sobre os solos entre os pontos 4 e 5 e os solos argilosos próximos a fábrica foram contaminados com Pb particulado das chaminés (Andrade et al., 2009a,b; Barros et al., 2010a,b).

Quadro 1. Localização e características dos pontos de amostragem (observar Figura1)

Ponto	Coordenadas geográficas	Altitude (m)	Descrição
1	24° 41' 41" S 48° 54' 44" W	396	Nascente A (ponto mais alto), tomado como referência. Aparentemente sem atividade antrópica.
2	24° 41' 36" S 48° 54' 42" W	387	Pontos seqüencialmente abaixo do ponto 1. Água superficial da região mais alta do terreno. Após o ponto 4, a água se infiltra nas galerias deixadas pela mineração, voltando à superfície apenas no ponto 6.
3	24° 41' 30" S 48° 54' 41" W	376	
4	24° 41' 27" S 48° 54' 41" W	363	
5	GPS sem sinal	GPS sem sinal	
6	24° 41' 3" S 48° 54' 35" W	199	Pontos após a saída da água do túnel de mineração
7	24° 41' 1" S 48° 54' 34" W	189	
8	24° 41' 0" S 48° 54' 34" W	184	
9	24° 40' 58" S 48° 54' 7" W	207	Nascente B (ponto mais alto), tomado como referência. Aparentemente sem atividade antrópica.
10	24° 40' 0" S 48° 54' 20" W	188	Água superficial coletada após a amostra de referência (ponto 9).
11	24° 40' 58" S 48° 54' 30" W	186	Água superficial em área bastante antropizada.
12	24° 40' 57" S 48° 54' 35" W	161	Água superficial de convergência das nascentes 1 e 9 que passa ao lado da fábrica e deságua no rio Ribeira.
13	24° 40' 55" S 48° 54' 37" W	160	
14	24° 40' 54" S 48° 54' 39" W	158	
15	24° 40' 51" S 48° 54' 42" W	156	
16	24° 40' 54" S 48° 54' 44" W	154	Água de lavagem da fábrica, a aproximadamente 5 m do Rio Ribeira. A água pluvial que passa pela fábrica solubiliza/transporta partículas ricas em metais pesados para o rio Ribeira.
17	24° 40' 54" S 48° 54' 45" W	151	Água e sedimento do rio Ribeira.
18	24° 40' 59" S 48° 54' 52" W	157	Ponto após a saída da água do túnel de mineração.
19	24° 40' 49" S 48° 55' 5" W	160	Água e sedimento do rio Ribeira. Ponto à montante da área de mineração (amostra referência para o ponto 17).
20	24° 40' 39" S 48° 55' 29" W	200	Água canalizada proveniente de uma nascente a montante da área, ao lado de uma igreja.
21	24° 40' 19" S 48° 53' 57" W	204	Poço artesiano de captação e distribuição de água para a população da Vila Motta, a jusante da fábrica.

A coleta e a preservação das amostras foram realizadas conforme recomendações do APHA (1995). Coletaram-se amostras de água e sedimentos em quatro períodos estacionais, referentes ao outono (22 de maio de 2007), inverno (03 de setembro de 2007), primavera (26 de novembro de 2007) e verão (28 de janeiro de 2008). Foram coletadas no total 84 amostras de água e 76 amostras de sedimento.

As amostras de sedimento foram secas em estufa a 40 °C e peneiradas em malha de 2 mm. Os teores de areia, silte e argila foram determinados pelo método da pipeta (Embrapa, 1997). Os teores de Pb e Zn foram determinados em duas frações: pseudo-total e trocável. Para obtenção dos teores pseudo-totais foi realizada a digestão das amostras em microondas (Start D, Milestone), com HCl e HNO<sub>3</sub> concentrados (relação 3:1), segundo o método SW 846-3051A (U.S.EPA, 2007a). Após o resfriamento, as suspensões foram filtradas em papel de filtro qualitativo. As formas trocáveis (complexo de esfera externa ou adsorção não específica) de Pb e Zn dos sedimentos (1 g de amostra) foram extraídas com 30 mL de BaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, por agitação em agitador circular por 2 horas e centrifugação a 4.000 rpm por 10 min para coleta do extrato (Hendershott e Duquete, 1986).

Para determinação da concentração de sólidos totais em suspensão (STS), uma alíquota de aproximadamente 400 mL de água foi filtrada a vácuo em sistema fechado com filtros de membrana de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade (APHA, 1995). A membrana contendo o material particulado foi levada à estufa (40 °C) para secagem até massa constante e a diferença entre o peso da membrana antes e após o processo de filtração forneceu a concentração de STS (g L<sup>-1</sup>).

Os teores de Pb e Zn nas amostras de água foram determinados nas frações total (TOT) e solúvel (SOL). Para a fração TOT foi realizada a digestão de amostras de água em forno de microondas, procedendo-se adaptações do método SW 846-3015A (U.S.EPA, 2007b). Em tubo de teflon, misturou-se uma alíquota de 20 mL de amostra de água e 1,8 mL de HNO<sub>3</sub> e 0,5 mL de HCl concentrado, ambos com grau de pureza superior. O recipiente foi transferido para o interior do microondas e a temperatura foi elevada a 170 ± 5 °C em 10 min a potência de 1000W, a qual foi mantida por 10 min, totalizando tempo de digestão de 20 min. Após o período de digestão, a amostra foi mantida no interior do aparelho por cerca de 30 min para resfriamento. A determinação dos teores solúveis de Pb e Zn foi realizada de acordo com a metodologia 3030B do APHA (1995), em 20 mL de água filtrada (membrana de éster de celulose de 0,45 µm de porosidade) e acidificada com HNO<sub>3</sub> (pH 2). Os teores na fração particulada (PAR) (µg g<sup>-1</sup>) foram obtidos por diferença entre os teores das frações anteriores, aplicando a seguinte equação:  $PAR = (TOT - SOL)/STS$ .

A leitura de Pb e Zn nos extratos foi realizada por meio de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando um equipamento modelo iCAP 6500 da Thermo Scientific e padronização interna com ítrio.

As referências para interpretação dos resultados tiveram como base a Portaria do Ministério da Saúde 518/2004 (Ministério da Saúde, 2004) e a resolução do CONAMA 357/2005 para rios de classe II (Conama, 2005), as quais apresentam os padrões de qualidade da água destinada a consumo humano no Brasil (teores totais de Pb < 10 µg L<sup>-1</sup> e de Zn < 180 µg L<sup>-1</sup>).

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **Características gerais das amostras de água e de sedimento**

Um dos fatores que controlam a adsorção e retenção de metais pesados no sedimento é o tamanho das partículas, sendo reconhecida a ligação à fração coloidal, devido, principalmente, a elevada densidade de carga negativa e área superficial (Jesus et al., 2004). A textura do sedimento variou bastante, com predomínio das frações areia (amostras 7 a 19) e silte (amostras 1 a 6) (Quadro 2). A grande maioria dos solos da área apresenta textura argilosa (Andrade et al., 2009a), compatível com o substrato calcáreo/granítico da região (Oliveira et al., 2002).

Quanto maior a velocidade do fluxo da água superficial observou-se acúmulo preferencial da fração areia, pois o transporte de silte e argila, nessas condições, é mais facilitado. O contrário foi observado nos pontos 1 a 5. Mesmo tomando amostras próximas em cada ponto, a grande heterogeneidade dos sedimentos determinou a variação no teor de argila entre as coletas sazonais (Quadro 2).

Todas as amostras de água, com exceção dos pontos 1 e 21 na coleta de setembro apresentaram pH acima de 7,0 (Figura 2). O pH básico favorece a precipitação e as formas particuladas e coloidais e a decantação dos metais pesados no compartimento sedimentar (Oliveira, 2007).

Outro parâmetro importante para a avaliação da presença de metais na água é a determinação dos Sólidos Totais em Suspensão (STS) (Quadro 3). A concentração de STS variou entre os pontos e entre as épocas de amostragens. De maneira geral, o mês de janeiro apresentou os menores valores de STS (média de 0,0135 g L<sup>-1</sup>). Nos dias que antecederam a coleta de janeiro não houve registro de chuva, o que favoreceu a limpeza das águas.

Quadro 2. Textura (g kg<sup>-1</sup>) das amostras de sedimento

Ponto	Mês de Coleta											
	Maio			Setembro			Novembro			Janeiro		
	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila
1	226	572	202	265	526	209	342	421	237	394	577	29
2	195	599	206	283	534	183	381	429	190	400	506	94
3	198	546	256	365	449	186	325	469	206	364	377	259
4	227	601	172	325	473	202	408	403	189	361	405	234
5	446	489	65	527	389	84	595	317	88	656	323	21
6	136	713	151	699	223	78	809	99	92	471	519	10
7	760	186	54	792	134	74	793	118	89	783	159	58
8	740	190	70	665	230	105	656	222	122	709	274	17
9	820	119	61	848	72	80	855	70	75	930	13	57
10	863	89	48	722	131	147	871	46	83	943	47	10
11	787	146	67	878	49	73	872	50	78	953	1	46
12	666	218	116	746	152	102	640	205	155	933	18	49
13	824	115	61	643	239	118	880	48	72	785	111	104
14	702	182	116	632	190	178	834	66	100	615	231	154
15	854	99	47	896	58	46	362	479	159	857	135	8
16	591	331	78	811	103	86	798	117	85	697	288	15
17	615	234	151	701	165	134	695	154	151	551	437	12
18	674	233	93	673	189	138	779	150	71	441	522	37
19	617	265	118	758	136	106	78	533	389	615	371	14
Média	576	312	112	644	234	123	630	231	138	656	280	65

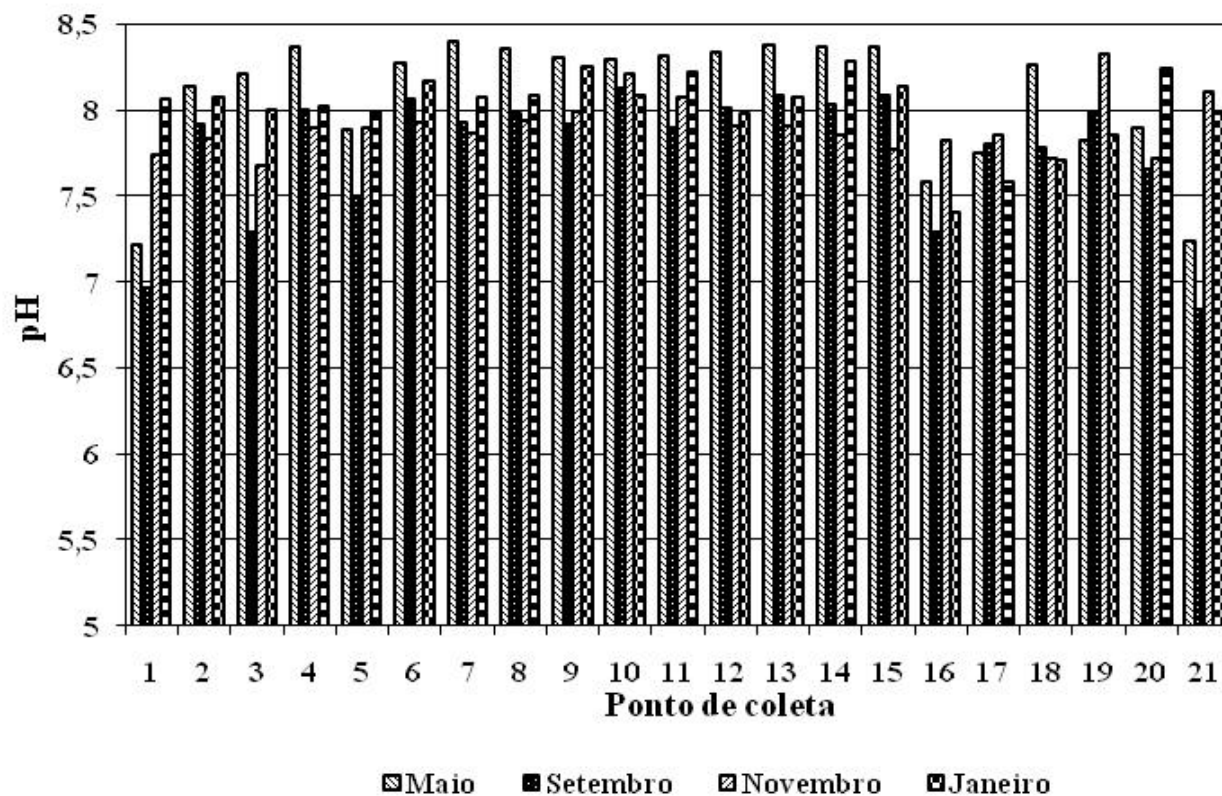


Figura 2. Valores de pH das amostras de água.

Quadro 3. Sólidos totais em suspensão ( $\text{g L}^{-1}$ ) nas amostras de água

	Maio	Setembro	Novembro	Janeiro
1	0,0875	0,1030	0,0215	nd
2	0,0575	0,0825	0,0605	0,0065
3	0,0945	0,1210	0,1150	0,0060
4	0,0420	0,0735	0,0645	0,0115
5	0,0345	0,0935	0,0270	0,0065
6	0,0705	0,0795	0,0310	0,0180
7	0,0380	0,0845	0,0255	0,0080
8	0,0700	0,0810	0,0280	0,0085
9	0,0550	0,0615	0,0165	0,0060
10	0,0750	0,0340	0,0155	0,0060
11	0,0430	0,0355	0,0140	0,0065
12	0,0565	0,0640	0,0415	0,0060
13	0,0840	0,0390	0,0210	0,0060
14	0,0410	0,0365	0,0635	0,0060
15	0,0350	0,0805	0,0285	0,0060
16	0,0415	0,0105	0,0175	0,1295
17	0,0830	0,0125	0,0160	0,0240
18	0,0270	0,0270	0,0165	0,0080
19	0,0740	0,0105	0,0170	0,0085
20	0,0615	0,0320	0,0300	nd
21	0,0180	0,0325	0,0170	0,0060
Média	0,0566	0,0569	0,0327	0,0135

nd = não detectado.

## Chumbo nas amostras de água e de sedimento

A maior parte do Pb, devido sua baixa solubilidade, é retida nos solos e sedimentos e muito pouco é transportado em águas de superfície ou subterrâneas (Lemes et al., 2003). O ponto 1 (nascente A - Quadro 1) apresentou baixa concentração de Pb total na água, com variação de  $1,9 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $5,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , e ausência do metal na forma solúvel (Quadro 4); esses teores totais estão abaixo do limite de qualidade da água destinada a consumo humano no Brasil (Portaria do Ministério da Saúde - PMS - 518/2004) de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

No ponto 9 (nascente B) os teores de Pb na água, de maneira geral, foram maiores que na nascente A. Porém, igualmente ao ponto 1, em nenhuma das amostras de água da nascente B o teor de Pb superou os valores estabelecidos pela PMS 518/2004. Somente no mês de setembro detectaram-se formas solúveis do metal. Nos sedimentos os teores de Pb no ponto 9 foram preferencialmente mais baixos em relação ao ponto 1 (Quadro 5). Esse comportamento pode ser atribuído à diferença de granulometria dos sedimentos (ponto 1 mais argiloso - Quadro 2) e do pH da água (ponto 1 mais alcalino - Figura 2, o que facilita a precipitação de hidróxidos de Pb) nas duas nascentes.

Os pontos 2, 3 e 4, situados na mesma linha de drenagem do ponto 1 (Figura 1), apresentaram, de maneira geral, acumulação progressiva de Pb na água, com maiores teores para o ponto 4 (Quadro 4). A possibilidade de passagem do Pb do sedimento para formas solúveis na água nos pontos 1 a 4 é pequena, pois não se observou formas trocáveis do metal nos sedimentos (Quadro 5). A falta de relação entre os meses com maior teor total na água (novembro) e teores pseudo-totais de Pb nos sedimentos (maio) para o ponto 4 também reflete a alta afinidade do metal às partículas sólidas e o baixo tamponamento do sistema: adsorção específica, com ligação química entre o Pb e a superfície dos colóides (Kalbasi et al., 1978) dos sedimentos.

Quando os teores pseudo-totais e trocáveis de Pb nos sedimentos são mais elevados, como para a amostra 16 (saturação dos grupos hidroxilados de adsorção específica da superfície dos colóides - McBride, 1994) verifica-se que a comunicação e o tamponamento entre os sedimentos e a coluna d'água é maior; os maiores teores totais e pseudo-totais do metal para a água e sedimentos, respectivamente, foram obtidos para a coleta em janeiro. Na adsorção não específica ou por complexo de esfera externa, os metais pesados são apenas atraídos eletrostaticamente pelas cargas negativas das argilas e colóides orgânicos dos sedimentos, o que permite a troca pelo  $\text{Ba}^{2+}$  da solução extratora de  $\text{BaCl}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (Hendershott e Duquete, 1986) e torna esse método bom indicador das formas de Pb e Zn mais fáceis de serem liberadas para a coluna d'água. Por se tratar de uma região com ocorrência de rochas carbonáticas (Oliveira et al., 2002) espera-se contínua lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  dos solos e na água superficial e subterrânea esses cátions podem facilmente deslocar o  $\text{Pb}^{2+}$  e o  $\text{Zn}^{2+}$  adsorvidos por esfera externa nos sedimentos.



Na linha de drenagem representada pelos pontos 1 a 4 verifica-se exemplo típico da influência do teor de argila nos teores pseudo-totais de Pb dos sedimentos. Na coleta de janeiro, o ponto 3 possui mais que o dobro de Pb que o ponto 2. Contudo, devido aos menores teores de argila no segundo (94 g kg<sup>-1</sup> contra 259 g kg<sup>-1</sup> no ponto 3 - Quadro 2), tem-se uma inversão nos teores do metal quando se expressam os resultados apenas em função da fração mais fina (ponto 2 - 228 mg kg<sup>-1</sup> de argila e ponto 3 - 214 mg kg<sup>-1</sup> de argila). Essa transformação (Pb do sedimento para a fração argila) foi obtida pela expressão: [(teor pseudo-total de Pb do sedimento/teor de argila no sedimento, em g kg<sup>-1</sup>) x 1000]. Como resultado prático, a fração argila do local 2 (em menor quantidade) está mais contaminada com Pb que o local 3. Essa relação se fundamenta na premissa que os metais pesados nos sedimentos estão associados apenas às partículas coloidais (alta área superficial específica e CTC). Em um evento de transporte seletivo de sedimentos mais finos da rede de drenagem para o rio Ribeira iria resultar em uma maior contaminação pelo sedimento removido do ponto 2.

A água subterrânea (ponto 5) apresentou teor total de Pb entre 4,3 µg L<sup>-1</sup> e 15,0 µg L<sup>-1</sup>, sendo o metal encontrado apenas na fração particulada. O sedimento do ponto 5 apresentou elevados teores pseudo-totais de Pb em todas as amostras, com teores entre 6.268,9 mg kg<sup>-1</sup> e 19.113,0 mg kg<sup>-1</sup>. Contudo, os teores trocáveis foram baixos (6,30 mg kg<sup>-1</sup> a 11,5 mg kg<sup>-1</sup>). Nesse local, os sedimentos estão continuamente submersos devido ao preenchimento dos túneis de mineração de cotas inferiores com água. Após 15 anos de finalização das atividades de mineração na área e constante troca de Pb entre sedimentos e coluna d'água (forma solúvel), com a saída contínua do metal mais fracamente ligado à fase sólida, resultou nos baixos níveis na água nos dias atuais e na falta de relação entre teor pseudo-total de Pb no sedimento e na água. Dessa forma, a maior fonte de contaminação do rio Ribeira proveniente das águas subterrâneas seria resultante de atividades que provocasse a ressolubilização de partículas de sedimentos, principalmente argila, aumentando o Pb particulado e total.

A água dos pontos 6, 7 e 8 estava contaminada e os teores totais de Pb foram até 10 vezes acima do valor máximo estabelecido pela PMS 518/2004. O sedimento destes pontos também apresentou elevados teores de Pb total, reflexo da comunicação advinda do ponto 5.

Após o encontro das duas redes de drenagem da área, a água superficial segue em direção ao rio Ribeira; nesse trecho, em seqüência têm-se os pontos 12, 13, 14 e 15 (Figura 1). De acordo com os dados apresentados por Andrade et al. (2009b), o maior teor de Pb biodisponível (maior mobilidade ambiental, extraído com HNO<sub>3</sub> 4,0 mol L<sup>-1</sup> fervente) foi observado para os solos argilosos no entorno da fábrica (9.823,5 mg kg<sup>-1</sup>). Segundo esses autores, a principal fonte da contaminação desses solos foram as fumaças emitidas pelas chaminés da fábrica.

Nos sedimentos, os teores pseudo-totais de Pb dos pontos 12 a 15 foram menores do que dos pontos 6, 7 e 8. Isso sugere que a contaminação proveniente da nascente A é maior que aquela da nascente B, ou seja, houve um efeito de diluição da segunda drenagem (9 a 11). Os solos do lado direito da linha de drenagem, pontos 9 a 11, são arenosos (Barros et al., 2010a), o que refletiu no menor teor de argila desses pontos em relação aos pontos 1 a 4 (Quadro 2). Então, por efeito de mistura do sedimento dessas duas drenagens, a textura dos sedimentos dos pontos 12 a 15 foram intermediárias.

O ponto 16 (água pluvial que passa pela fábrica) apresentou os maiores teores de Pb total na água em todas as amostragens, com valores que chegaram a 80 vezes acima do limite estabelecido pela PMS 518/2004. Este ponto é importante na dispersão de Pb, pois, ao contrário dos demais locais de coleta, foram detectados elevados teores solúveis do metal, atingindo  $503,4 \mu\text{g L}^{-1}$  em janeiro. O sedimento no ponto 16 também apresentou os maiores teores pseudo-totais (máximo de  $24.300,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e trocáveis de Pb (máximo de  $471,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em estudos preliminares (dados não publicados), o teor de Pb total dos resíduos na forma de pó no pátio da fábrica foi da ordem de  $200.000 \text{ mg kg}^{-1}$ .

A comparação entre os teores pseudo-totais de Pb encontrados no sedimento e os valores orientadores de diferentes agências de proteção ambiental da Espanha ( $600 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Holanda ( $530 \text{ mg kg}^{-1}$ ), EUA ( $218 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Canadá ( $112 \text{ mg kg}^{-1}$ ) indicaram que os pontos 5 a 8, 12 a 16 e 18 estão poluídos. Cotta et al. (2006) também observaram intensa contaminação dos sedimentos do rio Betari, no alto Ribeira, também sobre influência das atividades de mineração, por metais pesados, com teor máximo de Pb pseudo-total de  $7.569,8 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Os pontos 17 e 19, que correspondem à água do Rio Ribeira, apresentaram teores de Pb total acima de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , na maioria das amostragens. Entretanto, observa-se que a maior fração de Pb está na forma particulada (máximo de 5,1 % do Pb total está na forma solúvel). Caso a água do rio for usada para o consumo humano, a simples decantação do material particulado melhoraria sua potabilidade. Em estudo realizado em 1986 no rio Ribeira, a 65 km a montante da área de mineração, os teores totais de Pb na água foram baixos e variaram de 0,01 a  $0,21 \mu\text{g L}^{-1}$  (Eysing et al., 1988). A água consumida pelos moradores do entorno da área (pontos 20 e 21) está dentro dos padrões nacionais de potabilidade.

Quadro 4. Teores de Pb total (TOT -  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), solúvel (SOL -  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e particulado (PAR -  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nas amostras de água

Ponto	Mês de Coleta											
	Maio			Setembro			Novembro			Janeiro		
	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR
1	2,0	nd	22,4	1,9	nd	18,1	5,1	nd	238,6	3,2	nd	nd
2	nd	nd	nd	4,9	1,3 (27%)	43,2	11,4	nd	188,9	0,8	nd	129,2
3	8,4	0,1 (1,2%)	88,0	5,1	nd	41,7	21,6	nd	187,6	1,4	nd	240,0
4	18,0	nd	429,5	12,2	nd	166,0	19,4	nd	300,2	3,8	nd	327,0
5	9,9	nd	287,5	15,0	nd	160,4	12,3	0,7 (5,7%)	430,4	4,3	nd	667,7
6	<b>nd</b>	<b>nd</b>	<b>nd</b>	24,4	nd	307,0	101,8	1,5 (1,5%)	3234,8	23,3	1,6 (6,9%)	1202,8
7	<b>9,4</b>	<b>nd</b>	<b>246,1</b>	11,9	nd	140,4	31,0	nd	1216,5	7,3	nd	908,8
8	19,0	0,2 (1,1%)	268,7	15,3	nd	189,4	29,4	nd	1048,2	63,8	18,0 (28%)	5383,5
9	4,7	nd	85,5	2,5	0,6 (24%)	30,6	5,3	nd	320,0	nd	nd	nd
10	34,6	nd	461,7	4,3	nd	125,3	29,3	nd	338,7	8,4	nd	1398,3
11	36,2	0,9 (2,5%)	821,6	6,5	1,3 (20%)	145,6	5,3	nd	378,6	6,3	nd	967,7
12	17,8	0,5 (2,8%)	306,7	6,4	nd	100,6	27,2	nd	654,7	3,1	nd	520,0
13	17,5	0,5 (2,9%)	202,5	7,0	nd	180,5	6,8	nd	325,7	3,5	nd	576,7
14	17,5	nd	427,8	8,9	nd	243,8	20,1	nd	315,9	2,3	nd	375,0
15	10,1	nd	287,7	14,1	nd	175,2	15,2	nd	534,4	4,3	nd	721,7
16	466,3	43,8 (9,4%)	10180,5	489,6	26,2 (5,4%)	44131,4	638,9	136,1 (21%)	28734,9	795,3	503,4 (63%)	2254,1
17	16,2	0,1 (0,6%)	194,5	8,5	0,2 (2,4%)	664,0	7,4	nd	462,5	25,5	1,3 (5,1%)	1009,6
18	4,7	nd	173,7	8,8	1,6 (18%)	264,4	19,6	nd	1185,5	4,8	nd	597,5
19	36,0	nd	486,4	8,1	nd	771,4	23,0	nd	1353,5	12,5	0,3 (2,4%)	1440,0
20	nd	nd	nd	0,0	nd	0,3	nd	nd	0,0	nd	nd	nd
21	nd	nd	nd	7,6	nd	234,2	7,0	nd	413,5	5,0	nd	828,3

O valor entre parênteses indicam a percentagem do teor total do metal na forma solúvel. nd - não detectado por ICP-AES.

Quadro 5. Teores pseudo-totais (PTOT) e trocáveis (TROC) de Pb (mg kg<sup>-1</sup>) nas amostras de sedimento

Ponto	Mês de Coleta							
	Maio		Setembro		Novembro		Janeiro	
	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC
1	95,8	nd	90,8	nd	22,9	nd	127,2	nd
2	3,9	nd	14,9	nd	19,2	nd	21,4	nd
3	6,8	nd	78,0	nd	15,9	nd	55,4	nd
4	162,4	nd	118,4	nd	111,4	nd	99,4	0,0
5	10653,6	7,1	6268,9	8,4	9224,8	11,5	19113,0	6,3
6	2073,1	1,7	3867,4	2,4	1396,2	3,2	6886,1	2,3
7	17741,2	5,1	4348,0	1,7	3620,0	2,2	16750,3	6,0
8	5021,4	0,1	2211,5	nd	4961,2	0,7	6307,3	6,2
9	38,1	nd	42,9	nd	50,7	nd	43,4	nd
10	29,1	nd	40,4	nd	33,4	nd	31,4	nd
11	221,5	0,7	121,3	nd	179,2	nd	78,2	nd
12	273,6	nd	635,9	nd	235,7	nd	475,7	1,6
13	394,6	0,2	337,4	0,2	622,7	0,2	203,7	nd
14	904,1	2,4	261,0	nd	8549,5	47,9	1146,8	0,8
15	2029,8	2,6	3689,7	2,4	3950,2	25,0	6135,4	3,1
16	21631,3	471,9	19638,6	246,7	12530,3	199,2	24300,6	241,1
17	26,4	nd	17,5	nd	18,9	3,3	23,9	nd
18	690,5	3,4	16,2	nd	740,7	3,5	686,5	1,2
19	21,3	nd	16,5	nd	5,6	nd	15,0	nd

nd - não detectado por ICP-AES.

### Zinco nas amostras de água e de sedimento

Os pontos contaminados com Pb (Quadros 4 e 5) também apresentaram altos teores de Zn (Quadros 6 e 7). A associação desses metais na área é reflexo da composição mineralógica dos minérios, classificados como fontes de Pb-Zn-Ag (Corsi e Landin, 2003). O Pb solúvel correlacionou com Zn solúvel da água ( $r = 0,79$ ,  $p < 0,001$ ), da mesma forma que as formas trocáveis desses metais nos sedimentos ( $r = 0,98$ ,  $p < 0,001$ ). Em relação à dinâmica de Pb na água (Quadro 4) verificou-se percentagem muito maior de Zn total na forma solúvel (Quadro 6), o que indica interação mais fraca do segundo metal aos colóides do solo.

No ponto 1 (nascente A) verificou-se apenas Zn na fração total na água em janeiro (3,8 µg L<sup>-1</sup>). No entanto, não foram detectadas formas solúveis do elemento. O ponto 9 (nascente B) apresentou Zn em três amostragens, sendo que o maior teor total foi de 18,1 µg L<sup>-1</sup> em maio. Apesar disso, os teores obtidos encontram-se muito abaixo ao estabelecido pela Resolução Conama 357/05 de 180 µg L<sup>-1</sup>.

Os pontos 2, 3 e 4 apresentaram baixos teores do metal na água, e o ponto 5, com água subterrânea, apresentou teores totais que variaram de 22,6 µg L<sup>-1</sup> a 39,2 µg L<sup>-1</sup>. Como observado para Pb, o ponto 5 apresentou altos teores pseudo-totais de Zn no sedimento.

O ponto 16 apresentou os maiores teores totais de Zn na água, com elevada participação da fração solúvel (até 54 %), e no sedimento. O tamponamento do Zn entre a água e o sedimento é indicado pelas correlações significativas entre o metal solúvel na água e os teores pseudo-totais ( $r = 0,95, p < 0,001$ ) e trocáveis ( $r = 0,96, p < 0,001$ ) nos sedimentos.

Comparando os resultados dos sedimentos com o teor limite de qualidade estabelecido pela Espanha ( $3.000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), mais restritivo em relação aos EUA, Holanda e Canadá, observa-se que o ponto 16, em todas as amostragens, e o ponto 5, em novembro e janeiro, são considerados poluídos. Quando observa-se os valores recomendados estabelecidos pela Holanda ( $720 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e pelo EUA ( $410 \text{ mg kg}^{-1}$ ) verifica-se a inclusão de vários outros pontos como tendo concentração de Zn no sedimento acima do Valor de Referência (pontos 6, 8, 13, 14, 15, e 18). Cotta et al. (2006) encontraram teores de Zn nos sedimentos do rio Betari, afluente do rio Ribeira, teores pseudo-totais de Zn variando de  $330,0$  a  $5.497,4 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Com relação à água que é distribuída para a população detectaram altos teores de Zn em maio no ponto 20, acima do limite estabelecido de  $180 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para o ponto 21 a forma solúvel de Zn foi mais importante (25 a 100 % do total) e no ponto 20 a maior parte encontra-se na forma particulada.

Quadro 6. Teores de Zn total (TOT -  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), solúvel (SOL -  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e particulado (PAR -  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nas amostras de água

Ponto	Mês de Coleta											
	Maio			Setembro			Novembro			Janeiro		
	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR	TOT	SOL	PAR
1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,8	nd	nd
2	nd	nd	nd	11,5	6,9 (60%)	55,9	2,7	1,6 (60%)	18,0	nd	nd	nd
3	1,4	nd	14,5	3,0	3,0 (100%)	nd	4,4	1,0 (23%)	29,9	nd	nd	nd
4	1,5	nd	34,8	1,8	1,8 (100%)	nd	nd	nd	nd	5,2	nd	455,7
5	36,4	7,9 (22%)	824,9	39,2	2,5 (6,4%)	392,1	22,6	15,4 (68%)	267,0	34,6	nd	5329,2
6	nd	nd	nd	12,6	4,6 (37%)	100,0	23,4	4,0 (17%)	625,2	11,3	8,0 (71%)	181,1
7	5,2	2,5 (48%)	71,3	7,5	2,7 (36%)	56,0	4,6	2,4 (52%)	86,3	5,0	nd	625,0
8	4,7	4,7 (100%)	nd	6,2	0,7 (11%)	68,3	5,2	1,9 (37%)	118,2	15,8	nd	1863,5
9	18,1	2,0 (14%)	293,3	5,6	4,9 (88%)	11,2	2,2	2,1 (96%)	4,9	nd	nd	nd
10	21,1	2,5 (12%)	247,6	nd	nd	nd	5,1	nd	326,5	4,6	0,5 (11%)	688,3
11	19,6	19,6 (100%)	nd	0,3	0,2 (92%)	0,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12	12,7	2,6 (21%)	177,9	10,1	1,5 (15%)	134,7	0,7	nd	16,1	1,5	nd	253,3
13	8,3	1,4 (17%)	82,1	3,9	1,1 (29%)	71,3	2,5	1,0 (40%)	71,9	1,2	nd	191,7
14	15,5	4,1 (27%)	276,8	10,3	1,8 (18%)	232,6	2,3	nd	36,5	1,6	nd	263,3
15	5,9	2,9 (49%)	87,4	7,8	4,9 (63%)	35,5	9,2	3,4 (37%)	204,2	17,6	10,4 (59%)	1205,0
16	472,2	253,1 (54%)	5281,4	672,6	131,6 (20%)	51523,8	631,3	262,6 (42%)	21066,9	958,4	314,6 (33%)	4971,43
17	16,0	1,7 (11%)	171,7	0,7	0,7 (100%)	nd	0,8	0,8 (100%)	nd	6,6	2,6 (39%)	167,9
18	2,3	2,2 (97%)	1,8	3,1	3,1 (100%)	nd	5,3	2,4 (45%)	177,0	2,0	nd	248,8
19	7,7	3,3 (43%)	59,2	5,9	5,9 (100%)	nd	nd	nd	nd	2,1	nd	243,5
20	887,0	3,3 (3,8%)	1376,9	26,4	6,2 (24%)	629,1	43,3	13,8 (32%)	984,7	42,3	nd	nd
21	96,9	24,3 (25%)	4032,8	91,1	46,8 (51%)	1363,1	51,2	48,7 (95%)	144,7	40,9	40,7 (100%)	nd

O valor entre parênteses indicam a percentagem do teor total do metal na forma solúvel. nd - não detectado por ICP-AES.

Quadro 7. Teores pseudo-totais (PTOT) e trocáveis (TROC) de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) nas amostras de sedimento

Ponto	Mês de Coleta							
	Maio		Setembro		Novembro		Janeiro	
	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC	PTOT	TROC
1	53,9	0,1	64,5	nd	55,0	nd	50,4	0,1
2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3	nd	nd	31,2	nd	nd	nd	2,6	nd
4	12,7	nd	0,8	0,1	4,1	nd	2,7	nd
5	2387,8	1,2	925,2	7,6	3621,7	13,7	3829,8	4,7
6	163,6	0,9	486,2	nd	160,2	0,8	625,4	nd
7	1149,8	0,5	966,5	nd	505,7	0,6	1167,1	1,3
8	153,7	nd	103,6	nd	284,4	0,4	316,5	2,6
9	nd	nd	nd	nd	1,9	nd	nd	nd
10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11	6,5	nd	6,4	nd	9,2	0,3	nd	nd
12	23,6	nd	46,7	nd	28,9	1,9	18,1	nd
13	149,9	nd	40,8	nd	54,5	4,7	18,2	nd
14	81,7	0,1	41,6	nd	350,7	5,7	47,0	nd
15	341,7	1,4	379,2	1,1	548,9	4,5	293,6	nd
16	32376,7	446,9	41669,6	261,6	32960,4	278,7	22130,4	331,4
17	6,9	4,3	1,4	1,2	2,5	1,7	7,1	nd
18	412,1	0,5	222,4	0,4	847,0	4,4	262,6	nd
19	2,4	1,2	1,1	nd	0,7	nd	3,8	nd

nd - não detectado por ICP-AES.

## CONCLUSÕES

Na maioria dos pontos de coleta, os teores de Pb na água foram superiores a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ . Contudo, a água consumida pela população do entorno da fábrica desativada estava dentro dos padrões nacionais de potabilidade. O mesmo não se verificou para a água do rio Ribeira. Houve acúmulo progressivo do metal na água da linha de drenagem que corta a área de disposição de resíduos da metalurgia. Para o Zn, apenas na coleta de maio os teores na água consumida pela população foram superiores a  $180 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Nos sedimentos contaminados com Pb (teores pseudo-total máximo de  $19.113,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) nas linhas de drenagem a montante da fábrica apresentaram baixos teores do metal na forma trocável (máximo de  $47,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o que indica sua forte associação com a fração coloidal e baixo tamponamento de formas solúveis na coluna d'água.

Os elevados teores de Pb nos sedimentos e nas águas (máximo de  $471,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no ponto às margens do rio Ribeira, de convergência da água pluvial que passa pela fábrica, determinou que essa forma de contaminação está sendo a mais deletéria para o ambiente.

Em relação à dinâmica de Pb na água verificou-se percentagem muito maior de Zn total na forma solúvel, o que indica interação mais fraca do segundo metal aos colóides do solo.

#### LITERATURA CITADA

ALVES, F. L.; CADORE, S.; JARDIM, W, F.; ARRUDA, M. A. Z.. River Sediment Analysis by Slurry Sampling FAAS: Determination of Copper, Zinc and Lead. J. Braz. Chem. Soc. v.12, n.6, pp. 799-803. 2001,

ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P. & REISSMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - fitoextração. R. Bras. Ci. Solo, 33:1879-1888, 2009a.

ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; SOUZA, L.C.P.; GABARDO, J. & REISSMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - formas e disponibilidade. R. Bras. Ci. Solo, 33:1889-1897, 2009b.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition. American Public. Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. Washington, DC, 1995.

BARROS, Y.J.; MELO, V.F.; DIONÍSIO, J.A.; CARON, L.; OLIVEIRA, E.B.; AZEVEDO, J.C.R. & SOUZA, L.C.P. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Microbiologia. R. Bras. Ci. Solo, 34:1397-1411, 2010a.

BARROS, Y.J.; MELO, V.F.; SAUTTER, K.D.; BUSCHLE, B.; OLIVEIRA, E.B.; AZEVEDO, J.C.R. & SOUZA, L.C.P. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - Mesofauna e plantas. R. Bras. Ci. Solo, 34:1413-1426, 2010b.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (Bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. Quím. Nova, São Paulo, 31, n. 2, 2008 .

BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. & ANGÉLICA, R. Lead bioaccessibility in soil and mine wastes after immobilization with phosphates. Water Air Soil Pollut., 195:257-273, 2008.

CASSIANO, A. M. Fonte de contaminação por elementos-traço na Bacia do rio Ribeira de Iguape (SP-PR): estratégia para a remediação de uma área de disposição de rejeitos de mineração de Pb-Ag. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2001.



CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - Conama - Resolução 357/2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005, 23p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 22/10/2010.

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*, 22: 49-61, 2003.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira-PETAR, São Paulo. *Quim. Nova*, V. 29, N. 1, 40-45, 2006.

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

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Manual de métodos de análises de solo. Rio de Janeiro. 2ª ed. 1997.

EYSINK, G. G. J. Metais pesados no Vale do Ribeira e em Iguape-Cananéia. *Revista CETESB de Tecnologia Ambiente*, São Paulo, v. 2, n. 1, p. 6-13, 1988.

GARDOLINSKI, P. C. F. C.; PACKER, A. P.; ALMEIDA, C. R.; GINE, M. F. Determination of Cd, Pb, Zn and Cu in Sediment Compartments by Sequential Extraction and Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS). *J. Braz. Chem. Soc.* v.13, n.3, 2002, pp. 375-381.

HENDERSHOTT, W. H.; DUQUETE, M. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Science Society America Journal*, v. 50 p. 605-608, 1986.

HORTELLANI; M. A.; SARKIS, J. E. S; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 1, 10-19, 2008.

JESUS, H. C; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E.; ABREU, E.; Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do sistema Estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, v. 27, p. 378-386, 2004.

KALBASI, M., RACZ, G.J., RUDGERS, L.A. Mechanism of zinc adsorption by iron and aluminum oxides. *Soil Sci.*, v. 125(3), p. 146–150, 1978.

KUMMER, L. Mineralogia e fracionamento de metais pesados em solos de área de mineração e processamento de chumbo, Adrianópolis (PR). Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2008. 140p. (Dissertação Mestrado)

LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; PIRES, M. A. F. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. Quím. Nova. v. 26, n. 1. 2003,

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. Quím. Nova. v.24, n.6, 2001, pp. 734-742.

MAACK, R. Geografia Física do Estado do Paraná. Secretaria da Cultura e Esporte do Paraná: Curitiba, 1981.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE - MS - Portaria 518/2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Brasília, Editora MS, 2004, 30p. Disponível em: [http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf). Acesso em 22/10/2010.

OLIVEIRA, M. R; Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias. Tese (Doutorado em Geologia). Departamento Geologia. Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte, 2007.

OLIVEIRA, M. A. F.; MANIESI, V.; TEIXEIRA, W.; DAITX, E. C. Caracterização Isotópica de Metabasitos e Anfibolitos dos Grupos Açungui e Setuva na Porção Sul da Faixa Ribeira. Geologia da USP Série Científica, 2: 161-170, 2002.

PAOLIELO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador: CRA, 2001.

PAOLIELO, M.M.B.; CAPITANI, E.M.; CUNHA, F.G.; MATSUO, T.; CARVALHO, M.F.; SAKUMA, A.; FIGUEIREDO, B.R. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. Environmental Research, Section A 88, p: 120-128, 2002.

RIETZLER, A. C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P.. Heavy metals in tributaries of Pampulha Reservoir, Minas Gerais. Braz. J. Biol. v. 61, n.3, 2001, pp. 363-370.

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. de S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus (AM). Acta Amaz. v. 37, n.1, 2007, pp. 111-118.

SILVA, E.F.; ALMEIDA, S.F.; NUNES, M.L; LUÍS, A.T.; BORG, F.; HEDLUND, M.; PATINHA, C.; TEIXEIRA, P. Heavy metal pollution downstream the abandoned Coval da Mó mine (Portugal) and associated effects on epilithic diatom communities. Sci Total Environ., 407: 5620-5636, 2009.

U.S.EPA. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC, Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>, 2007a. 30 p.

U.S.EPA. Method 3015A – Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. Washington, DC, Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf>, 2007b. 25 p.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. Quim. Nova, v.21, p.551-556, 1998.