

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA E
MONITORAMENTO AMBIENTAL

ELISABETE LEIDE MARZOLA

Metais potencialmente tóxicos em ambiente aquático: utilização de
geoprocessamento para identificação de fontes poluidoras.

Sorocaba – SP
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA E
MONITORAMENTO AMBIENTAL

ELISABETE LEIDE MARZOLA

Metais potencialmente tóxicos em ambiente aquático: utilização de geoprocessamento para identificação de fontes poluidoras.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, para o exame de mestrado em Biotecnologia. Área de concentração Monitoramento Ambiental.

Orientação: Prof.^a Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira

ELISABETE LEIDE MARZOLA

Metais potencialmente tóxicos em ambiente aquático: utilização de geoprocessamento para identificação de fontes poluidoras

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, para o exame de mestrado em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental. Área de concentração Monitoramento Ambiental. Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 18 de janeiro de 2018.

Orientador (a)

Prof.^a Dr. (a) Luciana Camargo de Oliveira

Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR – Campus Sorocaba

Examinador

Prof.^a Dr.^a Andréa Pires Fernandes

Universidade Federal do Alagoas - UFAL

Examinador

Prof. Dr. André Gustavo Ribeiro Mendonça

Universidade Federal do Alagoas - UFAL

Marzola, Elisabete Leide

Metais potencialmente tóxicos em ambiente aquático: utilização de geoprocessamento para identificação de fontes poluidoras. / Elisabete Leide Marzola. -- 2018.

74 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Prof.^a Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira

Banca examinadora: Prof.^a Dr.^a Andréa Pires Fernandes, Prof. Dr. André Gustavo Ribeiro Mendonça

Bibliografia

1. Metais potencialmente tóxicos. 2. rio Pirapora. 3. Geoprocessamento. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

DEDICATÓRIA

Agradeço ao meu mestre da vida Dr. Daisaku Ikeda, aos meus pais e irmãos por todo apoio e incentivo

“É preciso coragem para concretizar os sonhos. Ainda que esteja frustrado porque as coisas não correm como esperado, não se desencoraje. Não desista! A coragem de se esforçar mais um pouco, e continuar se esforçando, abre o caminho da vitória” (Daisaku Ikeda).

AGRADECIMENTO

Aos colegas de turma, professores e secretaria do Programa de mestrado em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental da UFSCAR – Campus Sorocaba, pelo companheirismo e apoio;

A Prof.^a Dr.^a Luciana Camargo de Oliveira pela compreensão, apoio e orientação durante toda a pesquisa;

Aos técnicos de laboratório do campus da UFSCAR Sorocaba,

A prefeitura Municipal de Salto de Pirapora e Secretaria do Meio Ambiente por autorizarem a realização deste trabalho no município,

A Companhia de Abastecimento de Água e Esgoto de Salto de Pirapora (SABESP), por ajudar nas coletas realizadas no ponto de captação de água,

Ao prof. Dr. Rogério Toppa pelo acolhimento e apoio durante a pesquisa,

Aos professores: Dr. Alexandre Cavagis, Dr.^a Elizabeth Alves, Dr.^a Janaina Braga de Camargo, Dr. Wander Botero e Dr. Marcos Roberto Martines pelas contribuições para a realização deste trabalho,

Ao meu irmão Wilian, a prof.^a Dr.^a Luciana, ao prof. Dr.^o Rogério e a Luana por me acompanharem nas coletas de água do Rio Pirapora e contribuírem para o desenvolvimento desta pesquisa,

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq Processo No. 309713/2015-3) por suporte financeiro para desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus colegas de trabalho pelo incentivo e compreensão,

Enfim, para todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

MARZOLA, Elisabete L. Metais potencialmente tóxicos em ambiente aquático: utilização de geoprocessamento para identificação de fontes poluidoras, 2018. 76 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

O rio Pirapora é um importante manancial que abastece as cidades da região de Sorocaba/SP. O local escolhido para a realização deste trabalho situa-se na cidade de Salto de Pirapora. A cidade de Salto de Pirapora se destaca na atividade mineradora e plantio de eucaliptos. O objetivo dessa pesquisa foi quantificar os metais Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de água do rio Pirapora verificando os teores de metais totais (AT), biodisponível (BIO) e in natura (IN), relacionando os metais determinados com os parâmetros físico-químicos e com o uso e ocupação do solo. Para tanto, amostras de água foram coletadas no rio Pirapora em 5 pontos distintos e quantificadas em equipamento MP-AES 4200. Com isso, avaliou-se as concentrações de espécies metálicas: disponíveis no ecossistema aquático no pH natural do ambiente (IN), ligadas a sítios facilmente redutíveis e/ou fracamente ligadas a matéria orgânica (MO) em suspensão (BIO) e fortemente ligadas a MO e inorgânica em suspensão (AT). As avaliações relacionadas ao uso e ocupação do solo foram analisadas pela aplicação de métodos de padrão não supervisionado como Análise Hierárquica por Agrupamento (AHA), Análise da Componente Principal (ACP), utilizando também geoprocessamento com um método de interpolação, o Kriging, que permite uma representação espacial contínua de um conjunto de amostras. Os resultados demonstraram que os teores dos metais Cr, Fe, Pb e Zn apresentaram-se em maior concentração nas amostras AT. Neste aspecto pode-se inferir que estes metais estão fortemente ligados a estruturas suspensas e/ou material coloidal. Os metais potencialmente tóxicos (Ba, Pb, Cr, Fe, Zn) apresentaram diferença significativa na distribuição temporal. Quanto a Zn e Mn, a análise exploratória revelou diferenças na variabilidade espacial ao longo do rio Pirapora. Todas as espécies metálicas determinadas apresentaram valores inferiores aos estabelecidos pela Resolução brasileira CONAMA 357/05, exceto o Fe. Catorze padrões de uso do solo foram avaliados como possíveis fontes de liberação das espécies metálicas no ambiente.

Palavras chaves: Metais potencialmente tóxicos, águas superficiais, rio Pirapora, biodisponível e geoprocessamento.

ABSTRACT

MARZOLA, Elisabete L. Potentially toxic metals in the aquatic environment: use of geoprocessing to identify pollutant sources, 2018. 76 f. Dissertation (Master of Biotechnology) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2018.

The Pirapora River is an important source that supplies the cities of the region of Sorocaba / SP. The place chosen for this work is located in the city of Salto de Pirapora. The city of Salto de Pirapora stands out in the mining activity and planting of eucalyptus. The objective of this research was to quantify the metals Ba, Cr, Fe, Mn, Pb and Zn in samples of water from the Pirapora River by verifying the total metals (AT), bioavailable (BIO) and in natura (IN) determined with the physical-chemical parameters and with the use and occupation of the soil. In order to do so, water samples were collected in the Pirapora River at 5 different points and quantified in MP-AES 4200 equipment. The concentrations of metallic species were evaluated: available in the aquatic ecosystem at the natural pH of the environment (IN), bound to sites that are easily reducible and / or weakly bound to organic matter (MO) in suspension (BIO) and strongly bound to MO and inorganic suspension (TA). The evaluations related to the use and occupation of the soil were analyzed by the application of unsupervised standard methods such as Hierarchical Analysis by Clustering (AHA), Principal Component Analysis (PCA), also using geoprocessing with an interpolation method, Kriging, that allows a continuous spatial representation of a set of samples. The results showed that the concentration of the Cr, Fe, Pb and Zn metals was higher in the AT samples. In this respect it can be inferred that these metals are strongly bound to suspended structures or colloidal material. Potentially toxic metals (Ba, Pb, Cr, Fe, Zn) showed a significant difference in temporal distribution. As for Zn and Mn, the exploratory analysis revealed differences in spatial variability along the Pirapora River. All determined metal species presented lower values than those established by Brazilian Resolution CONAMA 357/05, except for Fe. Fourteen land use patterns were evaluated as possible contaminant sources in the environment.

Key words: Potentially toxic metals, surface water, Pirapora river, bioavailable and geoprocessing.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Minerais de importância econômica encontrados na região de Salto de Pirapora.	23
Tabela 2	Parâmetro Resolução 357 CONAMA, avaliação de água doce classe II.	24
Tabela 3	Parâmetros físico-químicos das amostras de águas coletadas no rio Pirapora.	49
Tabela 4	Apresentação dos resultados de MPT encontrados nas amostras de água (IN) coletadas no rio Pirapora em mg L ⁻¹ .	50
Tabela 5	Apresentação dos resultados de MPT encontrados nas amostras de água (BIO) coletadas no rio Pirapora em mg L ⁻¹ .	51
Tabela 6	Apresentação dos resultados de MPT encontrados nas amostras de água (AT) coletadas no rio Pirapora em mg L ⁻¹ .	52
Tabela 7	Áreas e porcentagem de ocupação, relacionados com o uso do solo em todos os pontos de coleta de metais na sub-bacia do Rio Pirapora.	60
Tabela 8	Fontes de emissão dos metais potencialmente tóxicos zinco e manganês no rio Pirapora com base nos padrões de uso do solo.	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mapa topográfico da área de estudo, escala 1:50000, apresentando os pontos de coleta e apontamento de algumas possíveis fontes de contaminação (IBGE, 2017).	20
Figura 2 -	Representação da cetona com o oxigênio com dois pares de elétrons não compartilhados (Fonte: própria).	31
Figura 3 -	Mapeamento dos pontos de coleta realizados ao longo do rio Pirapora, na cidade de Salto de Pirapora (Fonte: Google Earth).	36
Figura 4 -	Imagem do ponto1 do rio Pirapora, , coleta realizada em dezembro de 2015 (Fonte: Contribuição Luana Tavares).	37
Figura 5 -	Imagem próxima ao ponto de captação de água do rio Pirapora (ponto 2), coleta realizada em janeiro de 2016 (Fonte: Contribuição Luana Tavares).	37
Figura 6 -	Fluxograma do tratamento das amostras em laboratório (Fonte: própria).	41
Figura 7 -	Linhas de emissão utilizadas na detecção do MPT no equipamento marca Agilent, modelo 4200 MP-AES.	42
Figura 8 -	Mapa de padrões de uso hídrico e de uso do solo ilustrando sub-bacias relacionadas aos pontos de coleta de metais potencialmente tóxicos no rio Pirapora.	44
Figura 9 -	Dados da pluviosidade de Salto de Pirapora referente ao período de amostragem	47
Figura 10 -	Gráfico comparativo da porcentagem de metais presentes nas amostras IN°, BIO° e AT° (Fonte: própria).	55
Figura 11 -	Diagrama espacial (pontos de coleta) e temporal (Março em azul e Abril em laranja) da distribuição dos metais potencialmente tóxicos (Zn – zinco; Ba – bário; Pb – chumbo; Cr – cromo; Mn – manganês; Fe – ferro) em amostras de água do rio Pirapora.	57
Figura 12 -	A. Dendograma para ilustrar e analisar o agrupamento de metais nas amostras. B. Análise da Componentes Principal (ACP) para os valores de metais ao longo do rio Pirapora, nos meses de março (em azul) e abril (em laranja).	59
Figura 13 -	Semivariograma dos atributos analisados (A=zinco; B= Manganês)	62
Figura 14 -	Modelo de distribuição espacial de zinco (Zn) e Manganês (Mn) no perfil longitudinal do rio Pirapora (estado de São Paulo, Brasil).	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACP	Análise das componentes principais
AHA	Análise hierárquica por agrupamento
AT	Amostra Total
BIO	Biodisponível
CE	Condutividade Elétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO ₂	Dióxido de Carbono
CO ₃ ⁻²	Carbonato
DP	Desvio Padrão
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra-acético
HCO ₃ ⁻	Bicarbonato
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
IN	In natura
MO	Matéria Orgânica
MPT	Metais Potencialmente Tóxicos
UFSCAR	Universidade Federal de São Carlos
WHO	World Health Organization

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	14
2	OBJETIVO GERAL	18
2.1	OBJETIVOS PARCIAIS	18
3	INTRODUÇÃO TEÓRICA	19
3.1	SALTO DE PIRAPORA	19
3.2	CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS DA REGIÃO DE SALTO DE PIRAPORA	21
3.3	QUALIDADE DAS ÁGUAS	23
3.3.1	Poluição das águas superficiais	25
3.3.1.1	Contaminantes oriundos de processos naturais	25
3.3.1.2	Contaminantes de origem antrópica	27
3.4	METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS (MPT)	29
3.4.1.	Bário (Ba)	31
3.4.2	Cromo (Cr)	32
3.4.3	Ferro (Fe)	32
3.4.4.	Manganês (Mn)	33
3.4.5	Chumbo (Pb)	34
3.4.6	Zinco (Zn)	34

4	METODOLOGIA	35
4.1	ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM	35
4.2	PROCEDIMENTO PARA COLETA DE ÁGUA DO RIO PIRAPORA	38
4.3	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS NO RIO PIRAPORA-SP	39
4.4	DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS COLETADAS NO RIO PIRAPORA-SP	39
4.5	DETERMINAÇÃO DA DUREZA NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS COLETADAS NO RIO PIRAPORA-SP	39
4.6	CLASSIFICAÇÃO E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS COLETADAS DO RIO PIRAPORA	40
4.6.1	Tratamento das amostras de água para posterior determinação de metais totais (Amostra Total – AT).	40
4.6.2	Tratamento das amostras de água coletadas para posterior determinação do teor de metal biodisponível (BIO).	41
4.6.3	Tratamento das amostras de águas coletadas para posterior determinação do teor de metal livre (in natura - IN)	41
4.7	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS NAS AMOSTRAS IN, BIO E AT	42
4.8	MAPEAMENTO DO USO DO SOLO DAS SUB-BACIAS RELACIONADAS AOS PONTOS DE COLETA	42
4.9	ANÁLISE ESTATÍSTICA	45
4.9.1	Interpolação espacial	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
6	CONCLUSÃO	65
7	REFERÊNCIAS	66

1. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Desde a antiguidade os rios possuem um grande papel no crescimento das civilizações. Para garantir a sobrevivência, as populações procuravam solos férteis próximas aos rios para o desenvolvimento da agricultura e garantir o consumo de água. Os rios também eram utilizados no transporte marítimo de mercadorias.

Atualmente, os rios continuam tendo um importante papel para a sobrevivência humana, porque são a principal fonte de abastecimento público de água para população, utilizados também no processo de irrigação das atividades agrícolas, processos industriais, atividades recreativas e no consumo de peixes (SULIEMAN et al., 2016; CENGIZ et al., 2017; BRASIL, 2005).

A utilização dos recursos hídricos voltada para as atividades econômicas, industriais e ao consumo humano têm gerado preocupação devido aos índices de contaminantes encontrados nos rios oriundos dos descartes indevidos, pois podem afetar diretamente animais e plantas que dependam do ecossistema aquático (AUSTEN, M.C.; MCEVOY, A.J., 1997; GIRI, S.; SINGH, K.A., 2014; SHAKIR et al., 2012).

Dentre as fontes de contaminação das águas superficiais que são de origem antrópica, podem ser destacadas efluentes domésticos e industriais, os escoamentos de estradas e rodovias, resíduos de mineração e agroquímicos utilizados na agricultura (RAJESHKUMAR, 2014; BU et al., 2015; BILGIN, A.; KONANC, M.U., 2016; SHAKIR et al., 2012; KOMINKOVA et al., 2015; KANSAL et al., 2012).

A contaminação dos rios, também pode ser causada naturalmente pelos processos de lixiviação do solo e rochas ocasionados pelas chuvas torrenciais, difusão dos compostos químicos presentes no ar atmosférico, atividades vulcânicas e decomposição de matéria orgânica (MO) originada do próprio ambiente, como, por exemplo, a decomposição das folhas (BARTOLLI et al., 2012; GALVÁN et al., 2009; ROBSON et al., 2005).

No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio ambiente) na Resolução 357 de 2005, apresenta as concentrações máximas permitidas de substâncias potencialmente nocivas ao ambiente com o objetivo de manter a qualidade dos corpos hídricos. De acordo com a World Health Organization (WHO), a qualidade dos corpos hídricos está diretamente relacionada com a concentração de determinados elementos que causam impacto ambiental, como: microrganismos patogênicos, sais, metais, compostos tóxicos orgânicos, matéria orgânica, sólidos suspensos, acidez/basicidade do meio (pH) e nutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio). Os metais têm chamado atenção, devido sua ampla aplicabilidade e toxicidade. Nas últimas décadas, tem se utilizado o termo metal potencialmente tóxico (MPT) para designar uma classe de metais e semi-metais que podem ser essenciais ou não aos organismos vivos (JACUNDINO et al., 2015).

Vários casos de contaminação por metais potencialmente tóxicos vêm sendo relatados na literatura (MAHINO et al., 2014; FONSECA et al., 2013; SHAKIR et al., 2012; BILGIN, A.; KONANC, M.U., 2016). No Brasil, um estudo apresentou concentrações elevadas dos MPT ferro (Fe), mercúrio (Hg) e manganês (Mn) nas águas do rio Madeira, pertencente a Bacia Amazônica, em diferentes períodos sazonais. De acordo com o estudo, a presença do Hg nas águas do rio Madeira pode estar associada a atividade de mineração, pois este metal é utilizado na extração de minérios do solo. Os metais Fe e Mn estão associados a característica geológica da região. Com as chuvas estes MPT são lixiviados para o rio Madeira (GALVÃO et al., 2008).

Um outro estudo realizado com peixes *Catla catla*, espécie que represente a fauna do rio Ravi que faz fronteira com diversas cidades do Paquistão, teve como objetivo verificar o efeito da poluição urbana no rio. De acordo com o estudo, estas cidades despejam grande quantidade de esgoto industrial, urbano e de atividades antrópicas no rio Ravi. No músculo do peixe *Catla catla* foram determinadas teores de MPT: zinco (Zn), ferro (Fe), magnésio (Mg), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni) e cádmio (Cd) (SHAKIR et al., 2012). Com este estudo nota-se que a presença dos MPT pode causar prejuízo ao ecossistema aquático.

A biodisponibilidade dos MTPs presentes nos rios para os organismos e sua toxicidade dependem das características físicas e químicas que o ambiente aquático se apresenta (ALONSO et al., 2004; LAWAL, N.S.; AGBO, O.; USMAN, A.,2017; CENIZ et al., 2017). As alterações físico-químicas como mudanças bruscas de pH, elevação da temperatura, alcalinidade, dureza, matéria orgânica, oxigênio dissolvido (OD) podem disponibilizar o metal para o ambiente (GALVAN et al., 2009; ARORA, J.; MEHRA, N.K., 2002).

Uma porcentagem significativa das espécies metálicas, quando chegam ao ambiente aquático, se ligam a MO (BARTOLLI et al., 2012; FRÉMION et al., 2015). No entanto, mesmo esse material presente em sedimento depositado ao fundo dos rios, podem ser resuspensos e com isso partículas carregadas de metais ficam disponíveis para o ambiente (FRÉMION et al., 2015; KOMINKOVÁ et al., 2005).

Além dos sedimentos, existem outras formas nas quais os metais podem estar ligados, como por exemplo, as moléculas de carboidratos e óxidos de Fe e Mn (KOMINKOVA et al., 2005). Entretanto estas ligações são reversíveis, pois são dependentes do pH e potencial redox (SINGH et al., 2005; BARTOLLI et al., 2012). Isto mostra que mesmo os metais ligados a MO, resuspensos em água, podem ser consumidos por animais aquáticos e também, com a diminuição do pH por exemplo, estes metais resuspensos ligados a sítios facilmente redutíveis podem ser disponibilizados para o meio aquático na sua forma tóxica. Já em pH mais alcalino ocorre a diminuição da toxicidade dos metais, pois formam complexos, quelatos (BABAYAN et al., 2017).

A quantificação de metais em água de rio é um importante parâmetro a ser monitorado pois em altas concentrações podem causar prejuízos a fauna e flora aquática, podendo atingir também a saúde humana.

Neste estudo foi avaliada a presença dos metais nas amostras de água coletadas do Rio Pirapora, um importante manancial que abastece as cidades da Região de Sorocaba. Os metais Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, foram selecionados e quantificados neste estudo devido a característica geológica da região. A região possui forte atividade mineradora e se destaca na plantação de eucaliptos. Neste estudo procurou-se relacionar a influência do uso e

ocupação do solo com a presença de metais em águas coletadas do rio Pirapora.

Os metais (Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn) foram quantificados nas formas “in natura” (IN), biodisponível (BIO) e metal total (AT). Com isso pode-se avaliar a concentração de espécies metálicas: disponíveis no ecossistema aquático no pH natural do ambiente (IN), ligadas a sítios facilmente redutíveis e/ou fracamente ligadas a MO em suspensão (BIO) e fortemente ligadas a MO e inorgânica em suspensão e também disponibilizada no ambiente aquático (AT).

Devido à grande quantidade de dados gerados, a interpretação dos resultados, com base no protocolo de análise química para quantificar metais potencialmente tóxicos, foi feita utilizando metodologias estatísticas, especialmente no caso de análises ambientais (YOUSEFI et al., 2015). Neste contexto, as estatísticas multivariadas, como análise hierárquica por agrupamento (AHA) e análise de componente principal (ACP), têm facilitado consideravelmente a interpretação dos resultados. No entanto, a compreensão da dinâmica e do comportamento desses elementos a partir de uma perspectiva espacial é um desafio para descobrir as relações entre fontes poluentes e problemas ambientais. Com base nessa demanda, a geoestatística leva em consideração locais geográficos e relações espaciais, usando um método de interpolação, como o Kriging, que permite uma representação espacial contínua de um conjunto de amostras (CAMARGO, 1998).

Até o presente momento poucos trabalhos foram observados em literatura envolvendo a quantificação de metais no Rio Pirapora, comparando-os com as possíveis fontes de poluição.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo dessa pesquisa foi quantificar os metais Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de água do rio Pirapora verificando os teores de metais totais (AT), biodisponível (BIO) e in natura (IN), relacionando os metais determinados com os parâmetros físico-químicos e com o uso e ocupação do solo.

2.1 ETAPAS DO TRABALHO

(a). Identificar os pontos de coleta ao longo do Rio Pirapora considerando a influência do uso e ocupação do solo e verificando possíveis fontes em potencial;

(b). Realizar a coleta de água do rio Pirapora;

(c). Realizar análises físico-químicas: pH, temperatura (C°), condutividade elétrica (CE), alcalinidade (mg L⁻¹) e dureza (mg L⁻¹), nas amostras de água coletadas;

(d). Determinar os teores dos metais (Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn) por diferentes metodologias, quantificando os teores de metais biodisponível (BIO), metais in natura (IN) e metal total (AT) nas amostras de água coletadas; (e). Relacionar os teores de metais biodisponível (BIO), in natura (IN) e total (AT), com os parâmetros físico-químicos;

(f). Verificar as possíveis fontes de contaminação dos metais (Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn), relacionando com o uso e ocupação do solo;

(g). Aplicação de métodos de padrão não supervisionado como Análises Hierárquico por Agrupamento (AHA), Análise da Componente Principal (ACP) e por geoprocessamento, para verificar a disposição espacial e temporal dos elementos químicos avaliados;

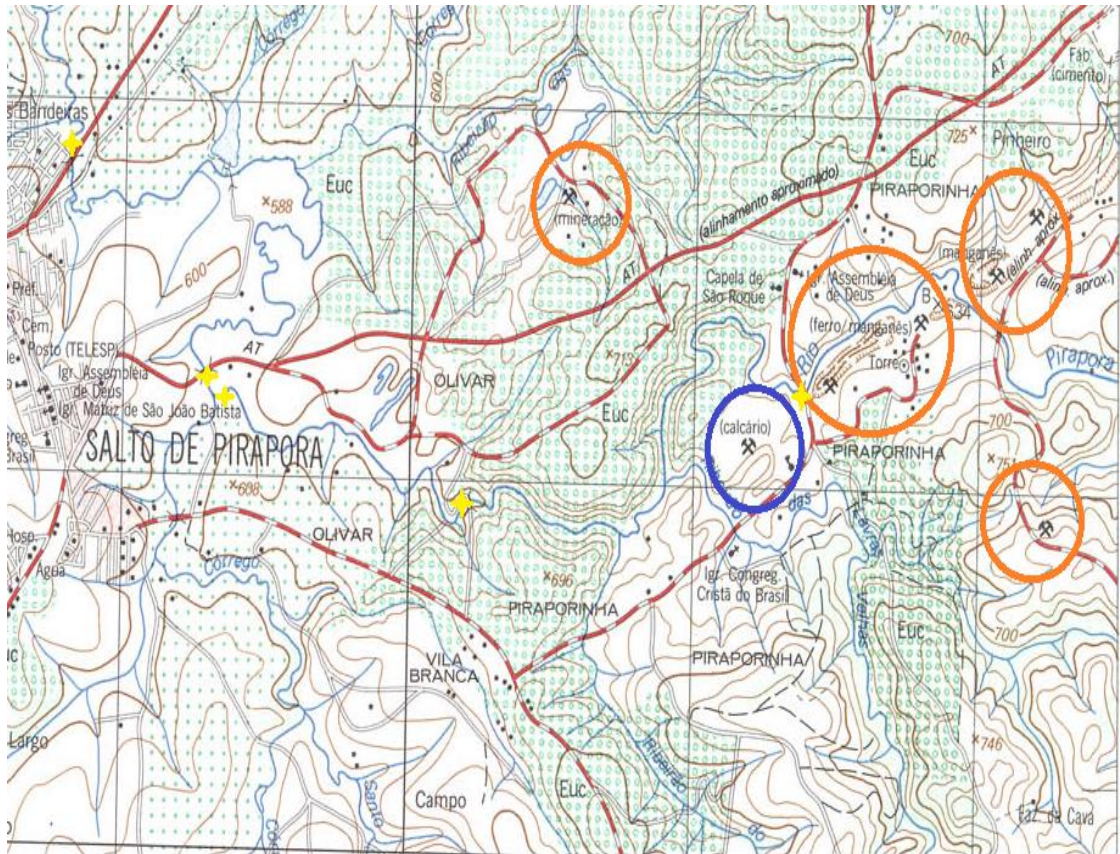
3 INTRODUÇÃO TEÓRICA

3.1 Salto de Pirapora

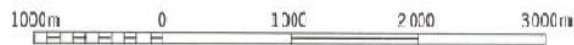
A cidade de Salto de Pirapora foi fundada em 24 de junho de 1906 (COSTA et al., 2011), situada próximo a região metropolitana de Sorocaba, a aproximadamente 121 km de São Paulo. O principal acesso ao município é pela Rodovia Castelo Branco (SP-280), até a Castelinho (Rodovia José Ermírio de Moraes) e da Rodovia Raposo Tavares (SP-270) até a Rodovia João Leme dos Santos (SP-264) (TAVARES, 2013).

Dados do IBGE 2016 estimam-se que a cidade possua aproximadamente 44 mil habitantes com uma extensão territorial de 280,509 km² (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE, 2017).

A mineração tem sido atividade econômica em destaque do município de Salto de Pirapora (figura 1). De acordo com dados do CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) em 2004, com a exploração de carvão mineral, granito, calcário e cal, a cidade arrecadou mais de 500 milhões (LIMA, M.H.R.; TEIXEIRA, N.S.; 2006). Em notícia recente (Jornal Cruzeiro do Sul, 28/02/2017), a mineração se destacou novamente na região, estando em 6º lugar na lista das maiores operações de mineração do Estado de SP no ano de 2016.



Escala 1: 50000



Localização da folha no Estado

Legenda:

-  Mineradora
-  Cultura Permanente
-  Cultura Temporária
-  Ponto de coleta
-  Estrada pavimentada
-  Estrada sem pavimentação

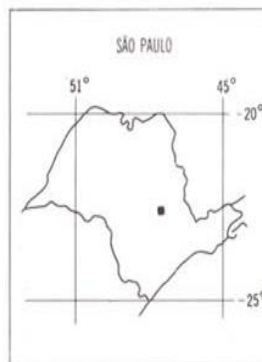


Figura 1 – Mapa Topográfico da área de estudo, escala 1:50000, apresentando os pontos de coleta e apontamento de algumas possíveis fontes de contaminação (IBGE, 2017).

Outra atividade em destaque na região de Salto de Pirapora é o plantio de eucaliptos. A plantação de eucaliptos de Salto de Pirapora tem sido uma

das maiores do Estado de São Paulo (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística IBGE, 2017).

3.2 Características geológicas da região de Salto de Pirapora como possíveis fontes de contaminação do rio Pirapora

A característica mineralógica do solo da região tornou-se uma importante atividade econômica do município de Salto de Pirapora. O município de Salto de Pirapora está enquadrado em uma área conhecida como Bacia Sedimentar do Paraná. A Bacia Sedimentar do Paraná é dividida em grupos e subgrupos. O subgrupo onde está localizada a área de estudo é conhecido como subgrupo Itararé, pertencente ao grupo Tubarão (CARDOZO, M.C.; ARRUDA, M.A., 2013; MASSOLI, 1991).

Na mineralogia de Salto de Pirapora há uma maior ocorrência de minerais como zircão, rutilo, turmalina e opacos. Em menor proporção os minerais cianita, apatita e monazita (TAVARES, 2013). A barita se apresenta em quantidades traço (TAVARES, 2013). Os compostos associados a esses minerais se destacam: Al (alumínio), B (boro) e Ba (bário), Fe (ferro), Li (lítio), Mn (mangânês), Na (sódio) e Ti (titânio) (BROWN et al., 2005; RUSSELL, J.B., 1994; SUGUIO, K., 2003).

De acordo com dados literários, os minerais denominados opacos são aqueles que possuem altos teores de ferro em sua composição (tabela 1) (SUGUIO, K., 2003; RUSSELL, J.B., 1994). Os opacos são separados por grupos de acordo com as características, podendo ser citado: magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita (FeTiO_2), hematita (Fe_2O_3) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) (BROWN et al., 2005; SUGUIO, 2003; TAVARES, 2013). Por alterações magnéticas, a magnetita dá origem a hematita. A ilmenita e a magnetita são estáveis em condições oxidantes, mas, se tornam disponíveis em condições redutoras (SUGUIO, K., 2003). A goethita é formada por óxidos de ferro (RUSSELL, J.B., 1994). A hematita é considerada um mineral estável, entretanto a magnetita e a ilmenita são vistos como minerais instáveis durante os processos de intemperismo (SUGUIO, K., 2003).

Os minerais zircão (ZrSiO_4), rutilo (TiO_2) e turmalina ($\text{Na}(\text{Mg,Fe,Li,Mn,Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH,F})_4$) são considerados ultra-estáveis, isto porque são estruturas químicas resistentes as ações físico-químicas do ambiente, são duros e inertes (SUGUIO, K.,2003). O aparecimento destes minerais na região pode ocorrer por abrasão prolongada e/ou intenso intemperismo químico e retrabalhamento excessivo de sedimentos antigos (SUGUIO, K., 2003).

Os minerais monazita ($\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$, cianita (Al_2SiO_5), apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,OH,Cl})$) são considerados semi-estáveis (SUGUIO, K., 2003). Amostras de solo de Salto de Pirapora verificaram presenças traços destes minerais (TAVARES, 2013). A monazita ocorre em depósitos sedimentar de areias, sendo utilizada como fonte de terras raras. A cianita é formada pelo metamorfismo regional de pressão média a alta em rochas pelíticas. Utilizada na fabricação de cerâmicas, refratários e indústria elétrica. Apatita ocorre em rochas magmáticas, metamórficas e hidrotermais como mineral acessório. Pode estar associada a quartzo, feldspato, turmalinas, entre outros. A apatita é utilizada na fabricação de fertilizantes, ração animal, ácido fosfórico, inseticidas e detergentes (MACHADO, 2017).

Mineral	Formação	Composição Química	Cor	Característica	Referência
Opacos	Magnetita; Ilmetita; Hematita; Ghoetita	Fe_3O_4 $FeTiO_2$ Fe_2O_3 $FeO(OH)$	preta preta ou cinza-escuro laranja	A ilmenita e a magnetita são estáveis em condições oxidantes. A hematita é considerada um mineral estável.	BROWN et al., 2005; SUGUIO, 2003; TAVARES, 2013
Turmalina	Silicato de boro e Alumínio	$(Na(Mg,Fe,Li,Mn,Al)_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH,F)_4)$	variável: preta, verde, vermelha ou azul	Ultra estável	SUGUIO, 2003
Zircão	Zirconita	$ZrSiO_4$	incolor	Ultra estável	SUGUIO, 2003
Rutilo	Titânio	TiO_2	Vermelho	Ultra estável	SUGUIO, 2003
Apatita	Fosfato de cálcio e flúor/ cloro	$(Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl))$	usualmente incolor	Semi-estáveis	SUGUIO, 2003; POMEROL et al., 2013;
Cianita	Alumínio Silicato	Al_2SiO_5	azul, branco, verde e preto	Semi-estáveis	SUGUIO, 2003; POMEROL et al., 2013;
Monazita	fonte de terra rara	$(Ce,La,Nd,Th)PO_4$	vermelho	Semi-estáveis	SUGUIO, 2003; POMEROL et al., 2013;

Tabela 1 – Minerais de importância econômica encontrados na região de Salto de Pirapora.

3.3 Qualidade das águas

A principal fonte de abastecimento de água pública do município de Salto de Pirapora é advinda pela captação de água realizada no Rio Pirapora. As coordenadas geográficas da captação do Rio Pirapora são 23°38'53" de latitude sul e 47°33'40" de longitude oeste. Considerado um importante manancial, o rio Pirapora é pertencente a Bacia Sorocaba-Médio Tietê, onde sua nascente está localizada no município de Piedade próximo a duas áreas de conservação ambiental: o Parque Estadual de Jurupará e a APA Itupararanga (COSTA et al., 2011). Em se tratando de mananciais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é o órgão que regulamenta os índices de poluição,

baseada na Constituição Federal e na Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, proibindo o lançamento em níveis nocivos de substâncias químicas perigosas a seres humanos e outras formas de vida. Os padrões da qualidade são estipulados pela Resolução 357 de 2005 do CONAMA (Brasil, 2005) para corpos de água (tabela 2), no qual são classificadas como doces, salobras e salinas. As águas consideradas doces possuem salinidade igual ou inferior a 5 ‰. As águas doces são classificadas em 5 classes de acordo com a função ambiental e os objetivos de proteção. O Rio Pirapora se enquadra na classe II para água doce de acordo com o decreto 10.577, de 22 de novembro de 1977.

Parâmetro	Valor Máximo Permitido (VMP)
pH	6,0 - 9,0
Bário Total	0,7 mg L ⁻¹ Ba
Chumbo Total	0,033 mg L ⁻¹ Pb
Cromo Total	0,05 mg L ⁻¹ Cr
Ferro Dissolvido	0,3 mg L ⁻¹ Fe
Manganês Total	0,1 mg L ⁻¹ Mn
Zinco Total	0,18 mg L ⁻¹ Zn

Tabela 2 - Parâmetro Resolução 357 CONAMA, avaliação de água doce classe II

A CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) também é um órgão no Brasil que efetua o controle e monitoramento das águas para o abastecimento público de acordo com a Lei nº 118, de 29 e junho de 1973.

A qualidade das águas está associada com a quantidade de contaminantes presentes e a capacidade que o ambiente aquático possui para remediar a ação destes agentes nocivos. A contaminação dos rios pode ser remediada pela ação natural do ambiente, como por exemplo: quantidade de matéria orgânica dissolvida e suspensa, pH, sistema de tamponamento, microbiota, que podem levar a complexação e adsorção de agentes nocivos, removendo os da atividade biológica potencial (BAIRD, C.; CANN, M., 2011).

3.3.1 Poluição das águas superficiais

3.3.1.1. Contaminantes oriundos de processos naturais

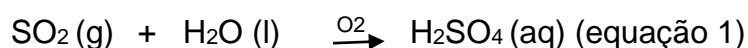
Os contaminantes podem chegar ao ambiente de forma natural, com o intemperismo das rochas, lixiviação do solo, chuvas, difusão do ar atmosférico, atividades vulcânicas e decomposição de matéria orgânica originada do próprio ambiente, como por exemplo a decomposição das folhas (BAIRD, C.; CANN, M., 2011; RIGACCI et al., 2013; ROBSON, M.; SPENCE, K.; BEECH, L, 2006; SUGUIO, K., 2003).

O intemperismo é o conjunto de processos naturais que pode ocasionar o desgaste das rochas, sendo ele de caráter físico, químico ou biológico (SUGUIO, K., 2003). O intemperismo físico pode ocorrer pela dilatação das rochas nos processos de insolação. A gelivação e/ou diminuição da pressão também se caracteriza como um intemperismo físico. No intemperismo químico pode ocorrer com os processos de dissolução, hidrólise, hidratação, oxidação, redução ou carbonatação. O intemperismo biológico pode ocorrer por processos de escavação feito por animais, liberação de substâncias químicas por plantas ou pelo crescimento de raízes (SUGUIO, K., 2003). A composição mineralógica gerada dos intemperismos é transportada pelas chuvas torrenciais até as águas superficiais e também lençóis freáticos. Neste processo, os metais presentes na estrutura das rochas chegam ao ambiente aquático (DAHRAZMA, B.; KHARGHANI, M., 2012; GIRI, S.; SINGH K.A, 2014; ROBSON, M.; SPENCE, K.; BEECH, L., 2006).

Pela intervenção humana, o ar também é composto por substâncias tóxicas liberadas com a combustão de produtos fósseis em usinas petrolíferas; queima da gasolina dos automóveis; a queima de produtos que exalam fumaça das chaminés das indústrias liberando compostos a base nitrogênio (N), enxofre (S), carbono (C), MPT entre outros (BABAYAN et al., 2017; GIRI, S.; SINGH, K.A, 2014); na queima dos lixos, principalmente os de origem hospitalar, onde pode haver metais e principalmente, produtos contendo Hg na sua composição (BAIRD, C.; CANN, M., 2011). Todos os compostos liberados na atmosfera em contato com a superfície das águas podem por difusão se

dissolver e se inteirar no ambiente aquático (BAIRD, C.; CANN, M.,2011; RIGACCI et al., 2013).

A presença de compostos como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de nitrogênio (NO₂), na atmosfera, com a precipitação das chuvas, levam ao fenômeno conhecido como chuvas ácidas, pois há a formação de compostos como ácido carbônico (H₂CO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido nítrico (HNO₃). O H₂SO₄ e o HNO₃, são ácidos fortes que podem levar a acidez da chuva a pH < 5,0 dependendo da concentração que se encontram no ambiente atmosférico (BAIRD, C.; CANN, M.,2011). A presença de H₂SO₄ no ar atmosférico é gerado a partir do SO₂, o qual chega ao ar atmosférico por meio de atividade vulcânica, na queima do carvão que em sua composição possui enxofre, como também, nas usinas petrolíferas nos processos do refinamento da gasolina (BROWN et al., 2005). O HNO₃, se forma a partir do dióxido de nitrogênio (NO₂) liberado nos aerossóis e também no processo de oxidação do N₂ que é liberado na decomposição de plantas e dejetos de animais. Tanto o NO₂ como o SO₂ em contato com O₂ e H₂O, em pouco tempo se oxidam para formar o HNO₃ e o H₂SO₄ (BAIRD, C.; CANN, M.,2011; BROWN et al., 2005). As equações 1 e 2 representam estes processos:



Estes gases presentes na atmosfera podem também terem sido gerados em outras regiões distantes. As correntes de ar que circulam em diversas áreas, espalham esta poluição atmosférica gerada por exemplo em grandes centros urbanos, trazendo compostos nocivos à saúde humana e ao ambiente. Estes compostos de caráter ácido podem causar prejuízos as plantas, animais, danificando alguns materiais e acidificando o solo (BAIRD, C.; CANN, M.,2011).

Em se tratando de águas superficiais, as chuvas ácidas podem levar a uma diminuição do pH do ambiente aquático. Esta diminuição do pH, pode

disponibilizar compostos que se encontram fracamente ligados a M.O., como por exemplo os MPT.

3.3.1.2. Contaminantes de origem antrópica

A poluição antrópica em águas superficiais pode ocorrer com o descarte indevido de esgoto doméstico e industrial (AKTAR et al., 2010), rejeitos ácidos das mineradoras, descarte de lixo, descarte de resíduos da construção civil, escoamento de águas das estradas e rodovias, a queima de compostos orgânicos e inorgânicos, o uso de agroquímicos nas plantações (AKTAR et al., 2010; BABAYAN et al., 2017; ZHANG et al., 2016; SINGH V. K.; SINGH, K.P.; MOHAN, D.; 2005). Esses contaminantes quando chegam as águas causam uma perturbação do ecossistema aquático. Dependendo da quantidade de contaminantes presentes no meio, o ambiente pode perder a sua capacidade de contenção chegando o desequilíbrio do ecossistema.

Os descartes de resíduos químicos de caráter ácido, principalmente os de origem industrial e rejeitos de mineradoras (ZHANG et al., 2016), que não tiveram o devido tratamento, dependendo da concentração, podem ocasionar o aumento da temperatura das águas superficiais (SHAKIR et al., 2012), diminuição do pH (AKTAR et al., 2010), aumento da condutividade elétrica (DAHRAZMA, B.; KHARGHANI, M., 2012), liberação dos metais ligados a sítios mais facilmente redutíveis (ALONSO et al., 2004), causando um prejuízo a fauna e a flora aquática (ZHANG et al., 2016; SHAKIR et al., 2012). O solo presente nas margens dos rios também é considerado um agente remediador, pois consegue adsorver metais em sua composição. Entretanto, em contato com pH mais baixo da água, pode liberar no ecossistema aquático os metais ligados a sítios mais facilmente redutíveis.

Os escoamentos das estradas e rodovias trazem consigo também uma série de compostos de origem inorgânica e orgânica para o ambiente aquático, tal como o metal zinco (Zn) presente nos pneus (KOMÍNKOVÁ, D.; NÁBĚLKOVÁ, J.; VITVAR, T., 2016) e o chumbo (Pb) emitido ao ambiente pela

queima dos combustíveis dos veículos. Os resíduos de óleos e graxas dos veículos liberados em estradas podem também chegar ao ambiente aquático.

Os efluentes domésticos descartados sem tratamento, rejeitos industriais alimentícios, de fábrica de papel e indústria de processamento de carnes podem levar ao aumento excessivo de materiais biodegradáveis (SINGH V. K.; SINGH, K.P.; MOHAN, D, 2005). Sendo o oxigênio um forte agente oxidante, estes resíduos podem acarretar a uma diminuição da quantidade de oxigênio no meio aquático (SINGH V. K.; SINGH, K.P.; MOHAN, D., 2005) O aumento de carbono (C), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S), contidos nestes materiais biodegradáveis, na presença de oxigênio se tornam composto como CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} (BROWN et al., 2005). Em baixas concentrações de oxigênio, algumas bactérias anaeróbias conseguem transformar os íons CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} nos compostos metano (CH_4), amônia (NO_4^+), sulfeto diidrogênio (H_2S), fosfina (PH_3) que causam odores fortes, encontrados em águas poluídas (BROWN et al., 2005). Um outro fator que pode ser notado com o desequilíbrio do ecossistema aquático é o aparecimento de animais mortos, como por exemplo os peixes.

O aumento das concentrações de nitrogênio e fósforo em águas superficiais levam ao aumento das populações de plantas aquáticas, pois são nutrientes essenciais. Com o passar do tempo e de acordo com o ciclo biológico de cada planta, estes elementos se tornam um agente limitante pois, o aumento excessivo das plantas aquáticas ocorre naturalmente também o aumento da taxa de mortalidade. No processo de decomposição das plantas aquáticas mortas ocorre a utilização do oxigênio presente na água e este também é um fator que acarreta a diminuição do oxigênio em ambiente aquático (BAIRD, C.; CANN, M.,2011). Os esgotos domésticos eliminam grande quantidade de nitrogênio e fosforo no uso do detergente contendo fosfato e material biológico contendo nitrogênio (BU et al., 2015).

O material biológico encontrado nas áreas de criação animal possui nitrogênio em sua composição, com as chuvas estes compostos podem ser lixiviados para as águas superficiais.

O nitrogênio e o fósforo estão presentes também nos agroquímicos utilizados nas plantações. Os agroquímicos utilizados na agricultura têm causado preocupação pois além de contaminantes orgânicos, sua composição química apresenta também compostos de origem inorgânica, ou seja, suas estruturas podem conter metais como: bário, cádmio, chumbo, mercúrio, zinco, cobre entre outros. Os metais podem ser lixiviados para os rios ou absorvidos pelas plantas, causando prejuízo a saúde humana e ambiental (SHAKIR et al., 2012).

3.4. Metais Potencialmente Tóxicos (MPT)

Em geral, os metais são os principais poluentes inorgânicos que podem causar elevado impacto ambiental (GOVIND, 2014). Nas últimas décadas, tem se utilizado o termo metal potencialmente tóxico (MPT) para designar uma classe de metais e metalóides que podem ser essenciais ou não aos organismos vivos, e em determinadas concentrações podem causar toxicidade (JACUNDINO et al., 2015).

Metais como Co, Cu, Fe, Mn, Ni, V, Mo e Zn são essenciais como micronutrientes para processos vitais em plantas, na dieta humana e animal, entretanto em quantidades excessivas também pode causar toxicidade (STANKOVIC et al., 2014; GOVIND, 2014). Os metais não essenciais são considerados tóxicos, dentre eles podemos destacar: arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg). Estes metais provêm do crescimento industrial e antrópico (NAEEMULLAH et al., 2014; BAIRD, C.; CANN, M., 2011).

Além da sua toxicidade, os metais em ambiente aquático podem causar alteração das características físico-químicas do meio em que se encontram. Utilizando como exemplo o elemento Fe^{2+} , muito encontrado na região de Salto de Pirapora, em contato com a água e na presença de oxigênio, pode formar um composto insolúvel de cor marrom alaranjado $Fe(OH)_3$, (equação 3).



Com este exemplo, nota-se que dependendo da concentração dos metais em ambiente aquático pode haver uma interferência direta na cor natural do meio no qual se encontram.

Um outro parâmetro físico químico avaliado com a presença de MPT foi a condutividade elétrica (CE). Um estudo realizado com águas dos rios do Himalaia apresentou presença dos teores de Cu, Zn, Fe e Pb acima dos valores permitidos pela WHO. O estudo averiguou uma correlação positiva entre nos locais onde os metais se encontravam em maior concentração com o aumento da condutividade elétrica. Os resultados apresentados possuem relação com aumento do descarte industrial e esgoto não tratado (KANSAL et al., 2012).

Algumas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de remediar a ação dos metais e metalóides em ambiente aquático (BEZERRA et al., 2009; JACUNDINO et al, 2015; OLIVEIRA et al., 2007; TANG, 2015; OLIVEIRA et al., 2009).

A presença de matéria orgânica (M.O.) dissolvida ou suspensa por conter em sua estrutura sítios de carbono, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio capazes de se ligar aos metais. Esses sítios são grupos funcionais ligados as cadeias carbônicas, conhecidos como: álcoois, aldeídos, alquenos, alquinos, amidas, aminas, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres e cetonas (ATKINS, P.; JHONES, L., 2006). Citando como exemplo a cetona, o oxigênio presente na sua estrutura possui elétrons não compartilhados (figura 2), e assim conseguem interagir com cátions metálicos presentes no meio ao qual se encontram, formando assim ligações coordenadas. Esta reação pode ser definida como reação de adsorção, onde os cátions metálicos ficam aderidos a superfície da molécula, pelo compartilhamento dos elétrons do átomo de oxigênio presente no grupo cetona (figura 2), por exemplo.



Figura 2 - representação de uma cetona com o oxigênio com dois pares de elétrons não compartilhados (Fonte: própria)

Além da reação de adsorção, a M.O. presente nos ecossistemas aquáticos pode interagir complexando os metais em sua estrutura. Um dos principais complexantes orgânicos naturais presentes nos sistemas aquáticos e terrestres são as substâncias húmicas (SH). Devido sua natureza heterogênea e complexa, alta teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxila, hidroxila fenólica e carbonilas conseguem interagir com herbicidas, pesticidas e MPT presentes no ambiente aquático (TANG, 2015; ANDREAS et al., 2014).

Para avaliar algumas características físico-químicas das águas do rio Pirapora, neste estudo foram quantificados os metais: Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, em três tipos de amostras, classificadas como metais in natura (IN), metais biodisponível (BIO) e metal total (AT). Neste estudo verificou-se que os metais Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn presentes em águas do rio Pirapora, estão relacionados com o uso e ocupação do solo.

3.4.1 Bário (Ba)

O bário não é um metal essencial na dieta humana. O bário é mais facilmente encontrado na região de Salto de Pirapora na forma de barita (BaSO_4) e whiterita (BaCO_3), (TAVARES, 2013). A barita é a principal fonte de obtenção de bário metálico que, juntamente com seus compostos, são usados na fabricação de diversos produtos industriais, como plásticos, vidros, cerâmicas, eletrônicos, têxteis, lubrificantes, ligas metálicas, sabão e borracha (GIRI, S.; SINGH, K.A, 2014). O sulfato de bário é usado na clínica médica como contraste em radiografias.

O bário pode chegar ao ambiente aquático pelos processos como intemperismo das rochas, rejeitos de mineradoras e industriais. No ar atmosférico pode ocorrer sua presença devido a queima de produtos contendo bário. A importância do monitoramento às áreas contaminadas por Ba é devido a sua toxicidade. A ingestão de pequenas concentrações de bário pode levar a mal-estar como: cólicas estomacais, vômito, diarreia entre outros. Entretanto a ingestão de grande quantidade pode levar a óbito (CETESB, 2017).

3.4.2 Cromo (Cr)

Esse elemento está presente em abundância na crosta terrestre. Pode ser encontrado em várias formas, sendo os principais estados de oxidação dos íons crômio CrVI e CrIII.. O Cr IV é a forma mais tóxica para os organismos vivos. (RUSSELL, J.K., 1994; BROWN et al.,2005) sendo a principal via de exposição ocupacional a inalatória, podendo atuar como neurotoxina e agente carcinógeno (SILVA, C.S., 1997). Já o Cr III é considerado essencial atuando no metabolismo da glicose, colesterol e dos ácidos graxos (SILVA, C.S., 1997; BAIRD, C.; CANN, M., 2011). Na natureza, o cromo hexavalente não é facilmente absorvido por muitos tipos de solo. Entretanto, pode ser reduzido como trivalente que facilmente é absorvido por matéria orgânica presente no solo. O cromo é utilizado para formar o aço e na galvanização do ferro e outros metais (BAIRD, C.; CANN, M.,2011; SILVA, C.S., 1997). A contaminação de águas superficiais ocorre pelo descarte industrial, intemperismo das rochas e solo (OLIVEIRA et al., 2009).

3.4.3 Ferro (Fe)

O ferro é encontrado na natureza em minas de carvão e na composição de rochas como opacos (magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita ($FeTiO_2$), hematita (Fe_2O_3) e goethita ($FeO(OH)$) (TAVARES, 2013; SUGUIO, K., 2003; BROWN et al., 2005) presentes na região de Salto de Pirapora. O ferro é muito utilizado na indústria siderúrgica nos componentes de automóveis (RUSSELL, J.K., 1994).

O ferro na natureza, sem o contato do ar e água, sua composição química é Fe^{2+} . Por ser um metal de transição, seus elétrons são facilmente oxidados (BROWN et al., 2005). Em contato com o ar e água é oxidado a Fe^{3+} e há a formação de óxidos e hidróxidos (SUGUIO, K., 2003).

O ferro é um importante micronutriente, pois possui a função, junto a proteína hemoglobina do sangue, em transportar oxigênio para os tecidos. Considerado essencial na dieta humana.

3.4.4 Manganês (Mn)

O manganês é um metal muito utilizado como constituinte das ligas de aço (RUSSELL, J.K., 1994). Portanto as principais fontes industriais para manganês podem ser atribuídas a indústrias relacionadas com o ferro e aço, na fabricação de equipamentos de aquecimento e refrigeração comercial, indústrias de bateria seca e de soldagem e também pode ser encontrado como aditivo da gasolina (GIRI, S.; SINGH, K.A., 2014).

Considerado um metal essencial na dieta humana, o manganês está presente em várias enzimas, sendo essencial para absorção de nutrientes, na cicatrização de feridas e no desenvolvimento ósseo. Raros os casos da intoxicação por manganês.

Nos animais está presente na enzima arginase produzida no fígado. Esta enzima participa do ciclo de excreção de elementos nitrogenados pelo rim, convertendo-os em uréia. Em plantas, o Mn é utilizado como aditivo de fertilizante, pois é elemento essencial na atividade de enzimas do grupo fosfotransferase (LEE, J.D., 1999).

O manganês está presente nas águas naturais pelos processos de intemperismo de acordo com a composição mineralógica da área. Em ambiente aquático se oxidam formando óxidos que funcionam como complexantes naturais de compostos inorgânicos (SANTOS, G.C.G., 2005).

3.4.5 Chumbo (Pb)

O chumbo era comumente utilizado como um aditivo da gasolina (chumbo de tetraetila e chumbo de tetrametila). Considerados compostos voláteis chegam ao ambiente pela forma gasosa (GOVIND, 2014). Este composto por seu alto teor tóxico foi banido em vários países. Parte do chumbo encontrado no corpo pode ser advindo da inalação ou pela ingestão de alimentos contaminados (BAIRD, C.; CANN, M.,2011).

Níveis altos de chumbo inorgânico (Pb^{+2}) levam ao envenenamento metabólico (GOVIND, 2014). Quando presente no sangue, o Pb^{+2} bioacumula nos ossos por décadas, e em situações de estresse do organismo como, gravidez e menopausa, podem se deslocar para a corrente sanguínea e causar efeitos tóxicos, podendo causar doenças hematológicas como anemias (NAEEMULLAH et al, 2014; BAIRD, C.; CANN, M.,2011). Algumas alterações no sistema neurológico, quadro de Gota e aborto, podem ocorrer devido aos efeitos tóxicos do chumbo (BAIRD, C.; CANN, M.,2011).

3.4.6 Zinco (Zn)

O zinco é um metal muito utilizado em várias ligas metálicas e em baterias tais como pilha seca (RUSSELL, J.K., 1994). Os principais compostos de zinco são os óxidos (ZnO), utilizados nas indústrias de cerâmica, borracha e tintas; o sulfato de zinco ($ZnSO_4$) com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em zinco (CETESB,2017).

Considerado um micronutriente essencial para animais e humanos, que inclui na expressão dos genes, digestão dos alimentos, estocagem de insulina e construção do colágeno. Atua também como cofator de enzimas entre outras inúmeras funções (ATKINS, P.; JHONES, L., 2006). A deficiência pode levar ao retardo do crescimento, perda de apetite, hipogonadismo, levando a diminuição da fertilidade (JAYAPRABHA et al., 2014).

O zinco pode estar presente em ambiente aquático por meio de produtos do intemperismo das rochas, descarte de rejeitos da mineração e indústria, lixiviação de estradas e rodovias e difusão do ar atmosférico. A presença de

zinco no ar atmosférico pode ocorrer pela combustão do carvão e combustíveis, resíduos de incineração e agroquímicos inorgânicos que contenham zinco. Este metal pode ser ingerido por via oral ou inalatória. A ingestão em quantidades excessivas pode causar prejuízo a saúde.

4. Metodologia

4.1 Área de estudo e amostragem

A área de estudo situa-se no perímetro da cidade de Salto de Pirapora - SP. As coletas de águas do rio Pirapora foi autorizado pela Prefeitura Municipal de Salto de Pirapora e Secretaria do Meio Ambiente municipal. A secretaria do Meio Ambiente de Salto de Pirapora, solicitou a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) de Salto de Pirapora a acompanhar a coleta no ponto de captação de água da cidade, que está localizado em uma área privada, no qual a entrada só é permitida mediante a companhia do funcionário da SABESP.

A SABESP pode também apoiar o projeto de pesquisa na indicação dos locais de melhor acesso para a coleta. Por meio deste contato pode ser definido 5 locais de coleta. As coletas ocorreram entre os meses de dezembro de 2015, janeiro, março e abril de 2016.

A cidade de Salto de Pirapora cresceu na margem esquerda do rio Pirapora. A área onde estão localizados os pontos de amostragem situa-se em uma região predominantemente rural.

Observa-se no mapa (figura 3), próximos aos pontos de coleta indicados como 4 e 5, algumas mineradoras.



Figura 3 - Mapeamento dos pontos de coleta realizados ao longo do rio Pirapora, na cidade de Salto de Pirapora (Fonte: Google Earth).

No ponto 1, considerado montante do rio dentro da área de estudo, situa-se as margens da Rodovia João Lemes dos Santos, que possui próximo ao ponto de coleta uma canaleta que faz o escoamento da água da chuva da rodovia diretamente para o rio Pirapora. Na margem esquerda do rio está uma área urbana do município de Salto de Pirapora (figura 4).



Figura 4 – Imagem do ponto 1 do rio Pirapora, coleta realizada em dezembro de 2015 (Contribuição de Luana Tavares).

O ponto 2 é utilizado pela SABESP para realizar a captação de água do rio Pirapora para abastecimento público (figura 5). Neste ponto a coleta ocorreu as margens do rio, próximo a uma área de criação de animais. O ponto 2 está ao lado da área urbana, mas em transição para uma área rural.



Figura 5 – Imagem próxima ao ponto de Captação de água do rio Pirapora (ponto 2), coleta realizada em janeiro de 2016 (Contribuição de Luana Tavares).

No ponto 3, a coleta foi realizada na estrada Vicinal João Vermelho. A amostragem ocorreu sobre uma ponte onde foi possível coletar na parte mediana do rio. Nesta área observa-se um constante tráfego de carros e caminhões. O ponto 3 está predominantemente localizado em áreas rurais, próximo a uma área de mineração e plantações de eucaliptos.

No ponto 4, a coleta foi efetuada aos fundos de uma empresa mineradora em uma área de floresta atlântica remanescente. Na Jusante do rio indicado no mapa como ponto 5, a coleta foi realizada sobre uma ponte onde é observado intenso tráfego de caminhões que escoam a produção da mineradora e próxima de algumas residências.

4.2 Procedimento para coleta de água do rio Pirapora

As amostras foram coletadas em frascos plásticos previamente limpos com solução de ácido nítrico a 10 % e mantidos por 24 horas mergulhados nesta solução. Após esse período, os frascos foram enxaguados com água destilada e secos a temperatura ambiente (APHA SMWW 3010 C, 1999). Antes do acondicionamento das amostras nos frascos plásticos, os mesmos foram ambientalizados com água do rio Pirapora no local da coleta.

Após a coleta, os frascos foram acondicionados em caixas térmicas com gelo não reciclável. Em todos os pontos de amostragem foram coletados ao menos 2 frascos, com um volume aproximado de 2,5 litros (L), no qual um seria destinado para análise de metais classificados neste estudo como AT e outro para análise de amostras classificadas posteriormente como metais BIO, IN e análises físico-químicas. Para os frascos destinados a coleta de metais AT, no local as amostras foram acidificadas a $\text{pH } 2,0 \pm 0,2$, com ácido nítrico de concentração aproximada de 7 mol L^{-1} .

4.3 Parâmetros Físico-químicos das amostras de água coletadas no rio Pirapora-SP

No local da coleta foram determinados pH e Temperatura. Para a análise do pH utilizou-se pHmetro (marca Hanna modelo HI 98106) previamente calibrado em laboratório, com solução padrão pH 7,0 e pH 4,0. A temperatura foi determinada também no local utilizando-se termômetro (marca Inconterm L-002/06). Em Laboratório, a condutividade elétrica foi medida nas amostras utilizando o condutivímetro (modelo mCA-150), previamente calibrado com solução de CD-14 1,413 mS.cm⁻¹.

4.4 Determinação da alcalinidade nas amostras de águas coletadas no rio Pirapora-SP

A determinação da alcalinidade foi realizada por titulação de neutralização utilizando ácido sulfúrico como titulante e alaranjado de metila como indicador. Transferiu-se 100 mL da amostra de água do Rio Pirapora para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 5 gotas de alaranjado de metila e completou-se a bureta de 10 mL com ácido sulfúrico 0,00536 mol L⁻¹ previamente padronizado com solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃ 0,025 mol L⁻¹) (APHA SMWW 2320B, 1999).

4.5 Determinação da dureza nas amostras de águas coletadas no rio Pirapora-SP

A análise da dureza foi determinada por titulação complexométrica utilizando ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como titulante e negro de eriocromo T como indicador (BACCAN et al, 2012). Para a titulação foram transferidos 50 mL da amostra para um frasco de erlenmeyer de 250 mL, 20 mL da solução padrão de cálcio e 2 mL da solução tampão pH 10 (BACCAN et

al, 2012). Aproximadamente 0,05 g de Negro de Eriocromo T foi adicionado à solução, em seguida iniciou-se a titulação com EDTA 0,01 mol L⁻¹.

4.6 Classificação e tratamento das amostras coletadas do Rio Pirapora.

4.6.1 Tratamento das amostras de água para posterior determinação de metais totais (Amostra Total – AT).

Para a quantificação dos teores de metais totais foi realizada a digestão ácida e posterior quantificação em espectrômetro de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP-AES)

. Para digestão das amostras de águas coletadas visando a determinação do metal total foram transferidos 100 mL de amostra em um béquer adicionando 5 mL de ácido nítrico concentrado. Sequencialmente as amostras foram levadas a uma chapa aquecedora com temperatura controlada em torno de 120 °C (APHA SMWW, 2000). Este procedimento durou cerca de 4 horas, até a completa oxidação da matéria orgânica (MO). Em algumas amostras houve a necessidade de adicionar o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para completar a digestão da MO. Após redução do volume para aproximadamente 10 mL, total oxidação da MO observadas visualmente e resfriamento das amostras em temperatura ambiente, as mesmas foram transferidas para balão volumétrico de 100 mL e avolumados com água destilada. Em seguida, as amostras digeridas foram acondicionadas em tubos falcon. A abertura do branco das amostras digeridas foi realizada também em triplicata utilizando os mesmos reagentes adicionados nas amostras menos a própria amostra.

4.6.2 Tratamento das amostras de água coletadas para posterior determinação do teor de metal biodisponível (BIO).

As amostras coletadas no rio Pirapora foram filtradas em membrana 0,45 μm e em seguida acidificadas com ácido nítrico com concentração de aproximadamente 7 mol L^{-1} , à $\text{pH } 2,0 \pm 0,2$. As amostras acidificadas foram armazenadas em tubos falcon (APHA SMWW, 2000). Neste processo, também foram confeccionados brancos com água destilada e ácido nítrico utilizados no preparo das amostras em concentrações semelhantes (figura 6).

4.6.3 Tratamento das amostras de águas coletadas para posterior determinação do teor de metal livre (in natura - IN).

No laboratório as amostras IN foram filtradas em membrana 0,45 μm e acondicionadas em tubos falcon (figura 6) (APHA SMWW, 2000).

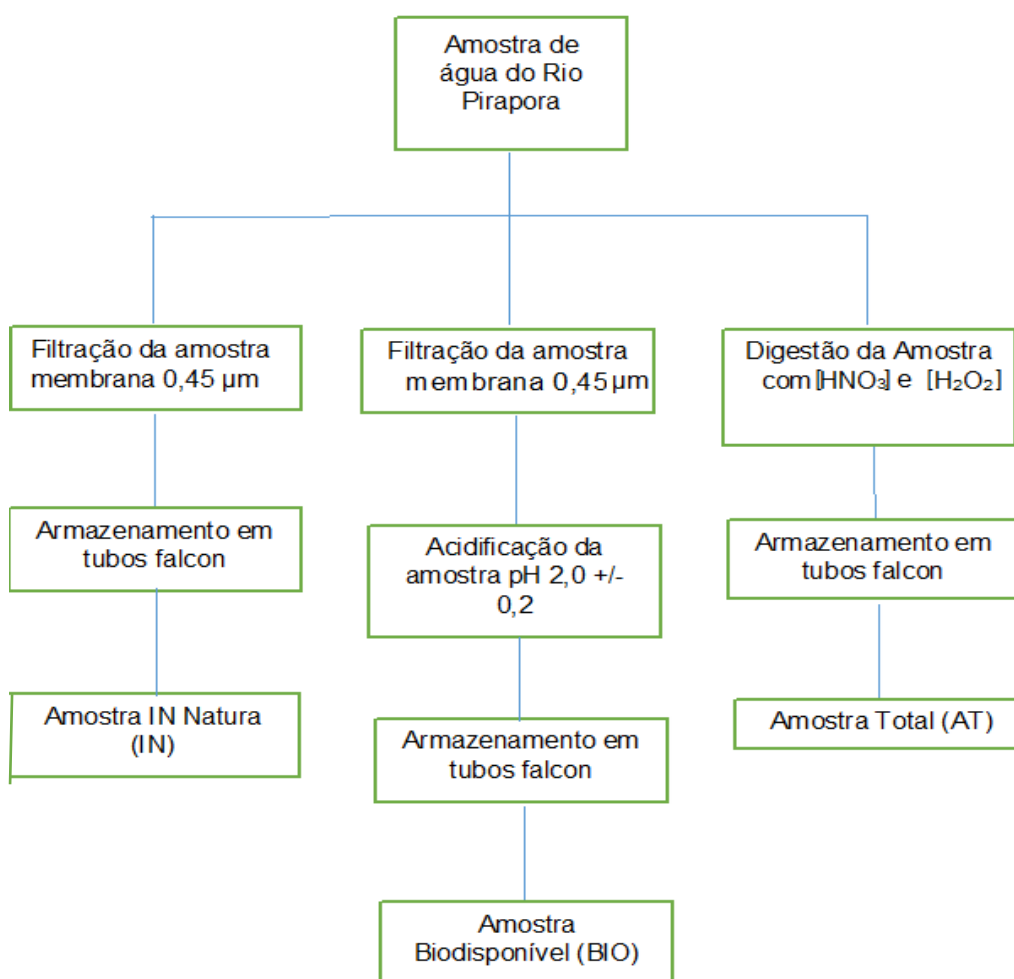


Figura 6 – Fluxograma do tratamento das amostras em laboratório (Fonte: própria).

4.7 Determinação dos teores de metais nas amostras de metais IN, BIO e AT.

As determinações dos metais foram realizadas em equipamento espectrômetro de emissão atômica por plasma de microondas (marca Agilent modelo 4200 MP-AES). As amostras contendo metais in natura (IN), biodisponível (BIO) e totais (AT) foram quantificadas em duplicatas e triplicatas. As curvas analíticas foram preparadas a partir de solução padrão multielementar e também de soluções padrão de metais de 1.000 mg L⁻¹, fazendo diluições até as concentrações de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) apresentados foram 0,0003 e 0,001 mg L⁻¹, respectivamente.

As linhas de emissão utilizadas nas determinações dos metais no equipamento 4200 MP-AES estão relacionadas na figura 7.

Elemento	Linhas de emissão (nm)
Ba	455,403
Cr	425,433
Fe	371,993
Mn	403,076
Pb	405,781
Zn	481,053

Figura 7 – Linhas de emissão utilizadas na detecção do MPT no equipamento marca Agilent, modelo 4200 MP-AES.

4.8 Mapeamento do uso do solo das sub-bacias relacionadas aos pontos de coleta

Foram delineadas cinco sub-bacias, correspondentes aos pontos de coleta no rio Pirapora. A informação necessária foi obtida no Plano Cartográfico do Estado de São Paulo, organizado pelo Instituto Geográfico e Cartográfico de São Paulo (IGC), em uma escala de 1: 10.000. Os gráficos topográficos foram trabalhados no ambiente do Sistema de Informação Geográfica (GIS) e para a elaboração do plano de altimetria, as informações foram vetadas na tela em

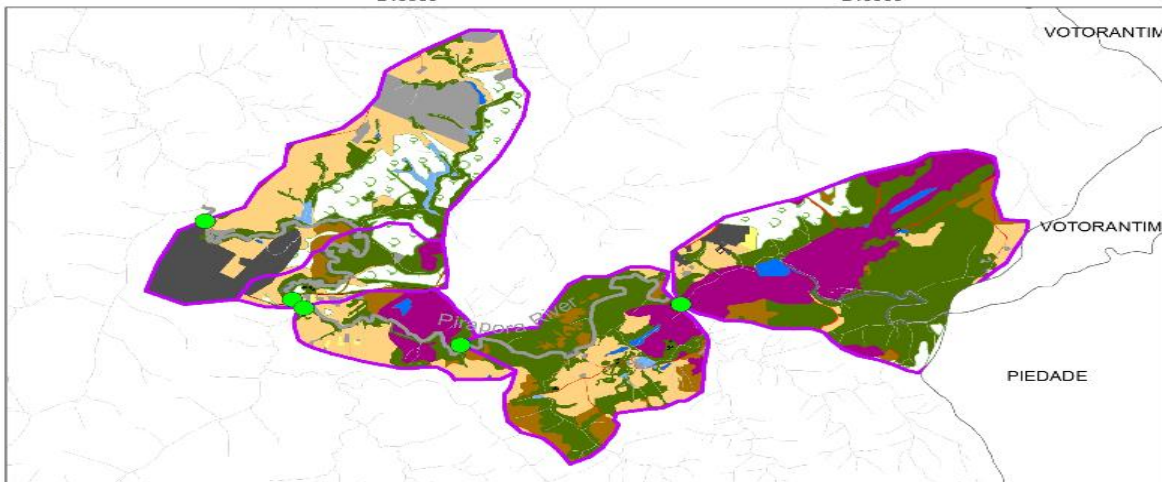
uma escala de 1: 5000, permitindo assim obter a camada com maior precisão. Para a análise de superfície, foi criado um conjunto de dados da Rede Irregular Triangulada (RIT) com o objetivo de modelar a representação da morfologia do terreno, com base nos dados de altimetria. Posteriormente, o arquivo RIT foi convertido em um arquivo de matriz em formato raster (Terrain Numeric Model - TNM - tamanho de pixel: 2,5 m) por uma Interpolação de Vizinho Natural, o que produz um resultado mais suave do que o obtido por interpolação linear. Para a extração das sub-bacias associadas à rede de drenagem da área de estudo, foi utilizada a extensão Arc Hydro Geoprocessing Tools da ArcMap, versão 10.2.1 (ESRI, 2011).

A vectorização do uso do solo foi realizada com base nos dados fornecidos pelo Google Earth, que possibilitou uma representação atualizada das sub-bacias associadas ao rio Pirapora. A identificação do terreno, bem como a definição de atributos de imagens, como forma (contornos e linhas orientadas em geral), tamanho (área ocupada por um objeto), padrões de arranjos espaciais (organização de detalhes que caracterizam grupos de objetos), sombra (relacionado à reflexão da luz por um objeto), textura (frequência de variação de tonalidade dentro de uma imagem) e localização (relação topológica entre objetos), foram elaborados para uma interpretação chave para auxiliar no mapeamento digital (Mello et al., 2016; Moraes et al., 2017). Neste estudo, foram identificados 14 padrões de uso do solo: fragmento florestal, reflorestamento, campo sujo, campo limpo, agricultura permanente, agricultura temporária, mineração, várzea, água, solo exposto, ocupação humana, área urbana, via e arruamento (figura 8).

MODELO DIGITAL DE ELEVÇÃO



Projection UTM 23K - Datum SIRGAS 2000



Mapa de uso da terra

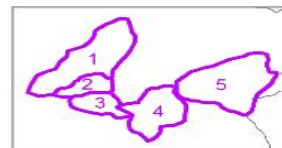


Figura 8 – Mapas de padrões de uso hídricos e de uso do solo ilustrando sub-bacias relacionadas aos pontos de coleta de metais potencialmente tóxicos no rio Pirapora.

4.9 Análise estatística

A ANOVA unidirecional foi utilizada para determinar se haveria uma diferença significativa entre os níveis de MPTs em cada ponto de amostragem na área de estudo (distribuição espacial). Um teste F foi utilizado para verificar se haveria evidência de diferença significativa entre, pelo menos, um par de meios de tratamento. Para avaliar a magnitude dessas diferenças, um teste de Tukey foi utilizado para comparações múltiplas. Para verificar se haveria uma diferença significativa na distribuição temporal (março-abril), para cada conteúdo de metal, um teste T foi realizado. Para a representação descritiva da distribuição das amostras, para apresentar sua forma, tendências e variabilidade centrais, foram elaborados diagramas de dispersão para descrever o comportamento dos metais em relação à sua distribuição espaço-temporal. Foram realizadas análises univariadas, utilizando o software Past 3.11 (RYAN et al., 1995), subsidiando a seleção de MPTs para avaliar a correlação espacial (kriging), com base nos padrões de uso do solo.

Para determinar a semelhança entre a distribuição espacial (pontos de coleta) e a distribuição temporal (meses de análise) das amostras, foi aplicada uma análise hierárquico de agrupamento (AHA), com base na proximidade ou similaridade dos casos, utilizando o método de Ward . Para avaliar a semelhança entre as sub-bacias, com base nos padrões de uso do solo, a dissimilaridade de Bray-Curtis foi utilizada. Para identificar padrões nos dados de metais relacionados à sua distribuição espaço-temporal, foi feita uma Análise de Componentes Principais (ACP), com base em uma matriz de variância-covariância. A mesma técnica estatística multivariada foi aplicada para explicar as relações de similaridade entre os padrões de uso do solo das sub-bacias. Para o ACP, os dados referentes ao conteúdo de metal foram normalizados usando o método Z-Score, enquanto os dados de uso do solo foram normalizados com base na área de ocupação em relação ao tamanho da sub-bacia. As análises multivariadas foram realizadas utilizando o software Past 3.11 (RYAN et al., 1995).

4.9.1 Interpolação espacial

Para a interpolação espacial, o método Kriging foi aplicado, atribuindo pesos às diferentes amostras (SMITH et al., 2007). Neste processo de interpolação, os pesos maiores são atribuídos a posições mais próximas dos pontos de coleta, enquanto pesos menores são atribuídos a posições mais distantes. Assim, os valores da superfície foram estimados, medindo novos pontos interpolados com base nas amostras para realizar combinações lineares (ANDRIOTTI, 2003). Esta relação baseia-se no princípio de que o ponto que está mais próximo tem uma relação maior comparando com as relações existentes entre pontos mais distantes (TOBLER, 1970). A função semivariograma foi utilizada como adjuvante para o processo de Kriging, para determinar se haveria auto correlação espacial entre os dados do ponto de coleta. O semivariograma como ferramenta de suporte básico para as técnicas de Kriging permitiu representar quantitativamente a variação regionalizada do fenômeno ao longo do espaço. As observações geograficamente mais próximas esperam ter um comportamento mais semelhante entre si que os separados por distâncias maiores (DRUCK et al., 2004).

5. Resultados e Discussões

As amostras de água do rio Pirapora foram coletadas em 2 períodos. Um período de intensa chuva e cheia do rio (dezembro, janeiro e março) e outro período com baixa pluviosidade (abril) (figura 9). No período em que houve intensa chuva observou-se menor condutividade elétrica, sendo a menor em dezembro ($88,7 \mu\text{S cm}^{-1}$) no ponto 1 e a maior ocorreu no ponto 3 no mês de abril ($137,2 \mu\text{S cm}^{-1}$). A condutividade elétrica também pode estar associada a presença de metais, entretanto deve-se levar em consideração que o aumento da pluviosidade há uma diluição destes compostos. No presente estudo verificou-se que no período em que ocorreu uma maior pluviosidade houve uma maior concentração de metais e menor condutividade elétrica (tabela 3).

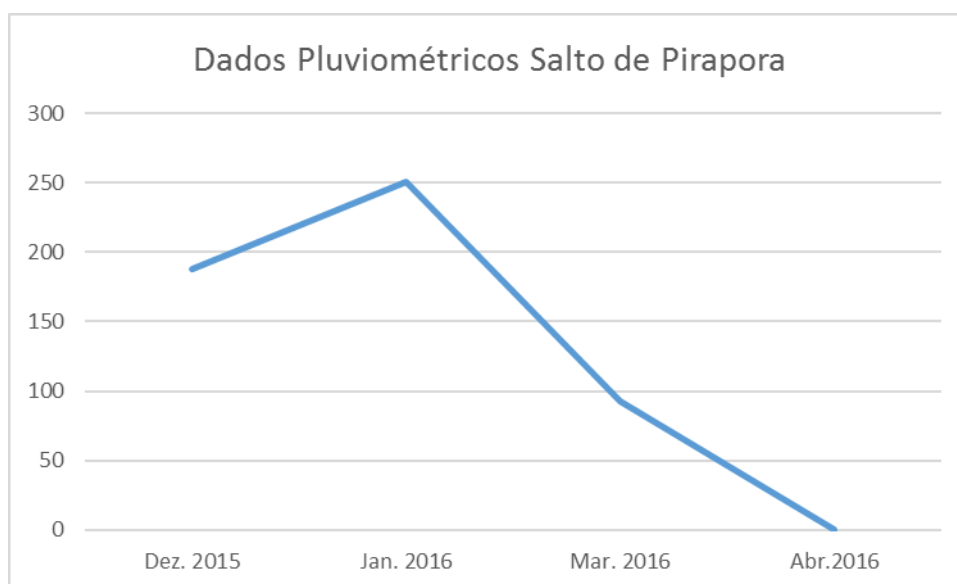
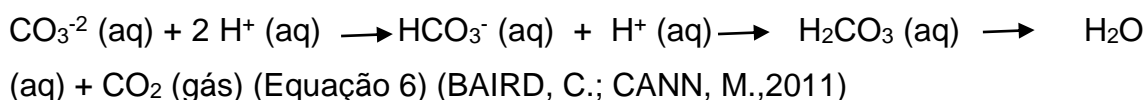


Figura 9 – Dados da pluviosidade de Salto de Pirapora referente ao período de amostragem (SABESP, 2016)

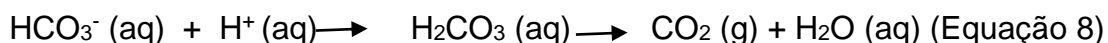
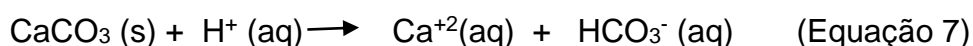
De acordo com dados apresentados na tabela 3, o pH do rio Pirapora ao longo dos processos de amostragem variou entre 6,9 a 7,7. Esses valores se apresentaram dentro dos padrões permitidos na Resolução brasileira CONAMA 357/05. No ponto 4 foi verificado o menor valor de pH. Este local situa-se aos fundos de uma empresa mineradora em uma área de floresta de mata atlântica remanescente. Na jusante do rio Pirapora, classificado como ponto 5, local que antecede o ponto 4, encontra-se uma empresa mineradora que de acordo com

o mapa topográfico (figura 1), há uma exploração de minérios de ferro e manganês seguidos de outra mineradora com exploração de calcário. De acordo com um estudo realizado no Irã em águas subterrâneas e superficiais, concluiu-se que a drenagem de minas alcalinas, com a lixiviação de produtos como carbonatos resultou na neutralização da drenagem de minas ácidas, como por exemplo rejeito de pirita de baixa qualidade (por DAHRAZMA, B.; KHARGHANI, M., 2012). Os resultados obtidos no presente estudo indicam que pode estar ocorrendo uma reação de neutralização no percurso do rio, diminuindo o valor do pH, chegando próximo a neutralidade (pH=6,9).

O sistema de tamponamento dos ecossistemas aquáticos consegue reduzir o efeito destes poluentes advindos de rejeitos ácidos com a presença de carbonatos (CO_3^{2-}) e bicarbonatos (HCO_3^-) em água. A capacidade de tamponamento dos sistemas aquáticos varia de acordo com a mineralogia do solo e rochas da região (DAHRAZMA, B.; KHARGHANI, M., 2012; BAIRD, C.; CANN, M., 2011; RIGACCI et al., 2013). A equação 6, exemplifica este processo de neutralização dos ácidos:



A dureza da água está associada a presença dos íons cálcio (Ca) e magnésio (Mg). A presença dos íons Ca e Mg pode estar associado a mineralogia do solo da região, como também, a fertilizantes utilizados na agricultura e plantações de eucaliptos. A presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) na composição de algumas rochas, age como uma base reagindo com o ácido (BAIRD, C.; CANN, M., 2011) favorecendo também o equilíbrio do pH do ecossistema aquático e solo. As equações 7 e 8 representam esta ação:



Com o pH mais alcalino no ecossistema aquático também pode ocorrer a diminuição da toxicidade dos metais, pois favorece a formação de complexos com óxidos e hidróxidos. Ao contrário quando o pH está mais baixo, os metais dissolvidos em água podem ficar disponíveis na sua forma mais tóxica (AKTAR et al., 2010).

ID.	pH	CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	T $^{\circ}\text{C}$	Alcalinidade (mg L^{-1}) Média \pm DP	Dureza (mg L^{-1}) Média \pm DP
1 PaD	7,7	88,7	23	57,1 \pm 1,0	67,2 \pm 3,0
2 PbJ	7,6	101,2	22	47,6 \pm 0,4	89,6 \pm 4,7
3 PcJ	7,1	101,9	22	48,5 \pm 0,4	62,3 \pm 0,8
4 PdJ	7,0	104,4	24	52,5 \pm 1,4	72,1 \pm 1,7
5 PaM	7,1	122,7	23	55,3 \pm 0,2	59,4 \pm 0,4
6 PbM	7,6	118,3	24	49,3 \pm 0,8	57,7 \pm 0,7
7 PcM	7,0	118,6	24	48,5 \pm 0,6	50,7 \pm 0,4
8 PdM	6,9	110,7	24	45,5 \pm 0,3	50,7 \pm 1,5
9 PeM	7,1	118,7	24	45,1 \pm 0,2	50,3 \pm 1,3
10 PaA	7,1	135,5	23	50,3 \pm 0,4	58,9 \pm 1,0
11 PbA	7,2	126,1	23	49,5 \pm 0	58,8 \pm 0
12 PcA	7,5	137,2	23	43,3 \pm 0,4	60,9 \pm 0
13 PdA	7,5	123,9	24	47,7 \pm 0,4	57,7 \pm 0,7
14 PeA	7,2	122	23	45 \pm 0	51,4 \pm 0,7

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos das amostras de águas coletadas no rio Pirapora. **Legenda:** Pa= ponto 1; Pb= ponto 2; Pc= ponto 3; Pd= ponto 4; Pe= ponto 5; D= Dezembro/2015; J= Janeiro/2016; M= Março/2016; A= Abril/2016; DP= Desvio Padrão;

O oxigênio é um forte agente oxidante. De acordo com dados da CETESB referente aos meses de janeiro e março de 2016 a concentração de oxigênio dissolvido variou entre 6,9 e 7,2 mg L^{-1} . Sendo este um estudo envolvendo águas superficiais, o contato dos átomos metálicos com a molécula de oxigênio pode levar a oxidação destas espécies químicas. Verificado visualmente no momento da coleta das amostras de água do Rio Pirapora (figuras 4 e 5) e por dados da CETESB de 2016 a cor marrom nas águas do rio Pirapora nos meses de dezembro, janeiro e março. Com este dado pode se inferir que complexos metálicos, como por exemplo, hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) podem estar associados a tonalidade da água. As amostras que a

CETESB analisou foram coletadas no local onde neste estudo foi classificado como ponto 3.

Dos metais avaliados neste trabalho, Ba, Cr, Mn, Pb e Zn classificados como metal total (AT), biodisponível (BIO) e IN natura (IN), não foram verificados valores superiores aos limites pré-estabelecidos pela resolução brasileira do CONAMA 357/05 (tabela 1), exceto o Fe na amostra AT. Os metais Cr e Pb apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação do equipamento Agilent 4200 MP-AES para as amostras classificadas como metais IN e BIO (tabelas 4 e 5).

AMOSTRAS IN NATURA						
ID.	Ba Média ± DP	Cr Média ± DP	Fe Média ± DP	Mn Média ± DP	Pb Média ± DP	Zn Média ± DP
1 PaD	0,0398 ± 0,0006	<LQ	<LQ	0,0015 ± 0,000212	<LQ	<LQ
2 PbJ	0,0483 ± 0,0014	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3 PcJ	0,0418 ± 0,0013	<LQ	<LQ	0,0011 ± 0,0016	<LQ	<LQ
4 PdJ	0,0440 ± 0,0006	<LQ	<LQ	0,0003 ± 0,0004	<LQ	0,0005 ± 0,0005
5 PaM	0,0427 ± 0,0002	<LQ	<LQ	0,0003 ± 0,0004	<LQ	<LQ
6 PbM	0,0454 ± 0,0016	<LQ	<LQ	0,0056 ± 0,0078	<LQ	<LQ
7 PcM	0,0461 ± 0,0001	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
8 PdM	0,0416 ± 0,0007	<LQ	<LQ	0,0075 ± 0,0011	<LQ	0,00255 ± 0,0036
9 PeM	0,04535 ± 0,0004	<LQ	<LQ	0,00645 ± 0,0091	<LQ	<LQ
10 PaA	0,04705 ± 0,0035	<LQ	<LQ	0,00025 ± 0,0004	<LQ	<LQ
11 PbA	0,04535 ± 0,0002	<LQ	<LQ	0,00005 ± 0,0001	<LQ	<LQ
12 PcA	0,04645 ± 0,0006	<LQ	<LQ	0,0001 ± 0,0001	<LQ	0,0003 ± 0,0004
13 PdA	0,0453 ± 0,0004	<LQ	<LQ	0,0002 ± 0	<LQ	<LQ
14 PeA	0,0466 ± 0	<LQ	0,015 ± 0,021	0,0002 ± 0	<LQ	<LQ

Tabela 4 – Apresentação dos resultados de MPT encontrados nas amostras de água (IN) coletadas no rio Pirapora em mg L⁻¹. **Legenda:** Pa= ponto 1; Pb= ponto 2; Pc= ponto 3; Pd= ponto 4; Pe= ponto 5; D= Dezembro/2015; J= Janeiro/2016; M= Março/2016; A= Abril/2016; DP= Desvio Padrão; LQ= Limite de Quantificação;

O elemento Ba presente em concentrações traços na mineralogia do solo da região, foi encontrado em todas as amostras de metais IN, BIO e AT analisadas ao longo do estudo.

O metal Ba é de baixa mobilidade pois facilmente se associa a sulfatos, carbonatos, óxidos (Fe e Mn) e argilitos (DAHRAZMA, B.; KHARGHANI, M., 2012; TAVARES, 2013). A diminuição do pH, o efeito redox do ambiente aquático, a baixa concentração dos compostos como sulfato e carbonato, faz com que o metal alcalino fique disponível para o ecossistema aquático. Alguns indícios da presença de bário em poços subterrâneos da região de Salto de Pirapora têm chamado a atenção devido ao aumento na concentração (Tavares, 2013).

AMOSTRAS BIODISPONÍVEL

ID.	Ba Média ± DP	Cr Média ± DP	Fe Média ± DP	Mn Média ± DP	Pb Média ± DP	Zn Média ± DP
1 PaD	0,0418 ± 0,0006	< LQ	< LQ	0,0526 ± 0,0172	< LQ	< LQ
2 PbJ	0,0436 ± 0,0042	< LQ	0,0150 ± 0,0212	0,0318 ± 0	< LQ	< LQ
3 PcJ	0,0454 ± 0,0021	< LQ	< LQ	0,0509 ± 0,0019	< LQ	< LQ
4 PdJ	0,0429 ± 0,0036	< LQ	0,0200 ± 0,0283	0,0276 ± 0,0010	< LQ	< LQ
5 PaM	0,0443 ± 0,0004	< LQ	< LQ	0,0161 ± 0,0047	< LQ	< LQ
6 PbM	0,0486 ± 0,0006	< LQ	0,1300 ± 0,1838	0,0255 ± 0,0049	< LQ	< LQ
7 PcM	0,0443 ± 0,0013	< LQ	< LQ	0,0178 ± 0,0033	< LQ	< LQ
8 PdM	0,0418 ± 0	< LQ	< LQ	0,0059 ± 0,0037	< LQ	< LQ
9 PeM	0,0449 ± 0,0001	< LQ	< LQ	0,0079 ± 0,0081	< LQ	< LQ
10 PaA	0,0489 ± 0,0006	< LQ	< LQ	0,0013 ± 0,0018	< LQ	< LQ
11 PbA	0,0471 ± 0,0004	< LQ	< LQ	0,0181 ± 0,0049	< LQ	< LQ
12 PcA	0,0465 ± 0,0027	< LQ	< LQ	0,0307 ± 0,0231	< LQ	< LQ
13 PdA	0,0490 ± 0,0023	< LQ	< LQ	0,0193 ± 0,0063	< LQ	< LQ
14 PeA	0,0482 ± 0,0022	< LQ	< LQ	0,0113 ± 0,0043	< LQ	< LQ

Tabela 5 – Apresentação dos resultados de MPT encontrados nas amostras de água (BIO) coletadas no rio Pirapora em mg L⁻¹. **Legenda:** Pa= ponto 1; Pb= ponto 2; Pc= ponto 3; Pd= ponto 4; Pe= ponto 5; D= Dezembro/2015; J= Janeiro/2016; M= Março/2016; A= Abril/2016; DP= Desvio Padrão; LQ= Limite de Quantificação;

Assim como o Ba, os metais Mn e Fe presentes nas amostras de águas coletadas no rio Pirapora associam-se a mineralogia do solo da região de Salto de Pirapora. Citando como exemplo a Turmalina (Na(Mg,Fe,Li,Mn,Al)₃Al₆(BO₃)₃Si₆.O₁₈(OH,F)₄) que tem em sua composição

química o Mn está entre os principais minerais da região. O Mn é um metal que em meio mais alcalino é facilmente oxidado, formando composto como MnO_2 (LEE, J.D., 1999). Dentro das análises realizadas (tabelas 4, 5 e 6) o Mn foi encontrado na sua forma livre (IN) como associado a sítios mais facilmente redutíveis (BIO) e ligados fortemente a MO dissolvida (AT). A plantação de eucalipto é uma atividade importante do município de Salto de Pirapora, ocupando uma área de aproximadamente 427,29 hectares (PIRES et al., 2015). O uso de fertilizantes com Mn, Ca e Mg pode ser utilizado em cultura de eucaliptos (MELLO et al., 1970). No solo o manganês pode ser encontrado na forma Mn^{+2} , sendo esta a forma absorvida pelas plantas. Este mineral é importante na atividade enzimática de animais e plantas (Lee, J.D., 1999), porém o Mn^{+2} em concentrações elevadas pode causar toxicidade as plantas (MANAHAM, 2004).

AMOSTRAS DE METAL TOTAL (AT)							
ID.	Ba	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn	
	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP	
1	PaD	0,1489 ± 0,0248	0,182 ± 0,0456	14,43 ± 1,393	0,3993 ± 0,012	0,02215 ± 0,0015	0,1531 ± 0,0406
2	PbJ	0,0598 ± 0,0038	0,0868 ± 0,0113	5,3 ± 1,80	0,0845 ± 0,007	0,0154 ± 0,007	0,0197 ± 0,004
3	PcJ	0,0565 ± 0,0171	0,0819 ± 0,0057	3,51 ± 0,228	0,0913 ± 0,008	0,0204 ± 0,0014	0,0211 ± 0,0002
4	PdJ	0,0783 ± 0,0351	0,0874 ± 0,0081	3,76 ± 0,302	0,0993 ± 0,010	0,0142 ± 0,007	0,0265 ± 0,011
5	PaM	0,0666 ± 0,0009	0,0125 ± 0,0041	6,61 ± 0,097	0,1047 ± 0,006	0,111 ± 0,005	0,032 ± 0,006
6	PbM	0,0557 ± 0,0003	0,0018 ± 0,0001	2,48 ± 0,248	0,0632 ± 0,0025	0,0065 ± 0,001	0,0156 ± 0,004
7	PcM	0,072 ± 0,0010	0,0106 ± 0,0020	7,055 ± 0,188	0,1051 ± 0,0095	0,0146 ± 0,004	0,0439 ± 0,008
8	PdM	0,0712 ± 0,0022	0,009 ± 0,00006	6,853 ± 0,072	0,075 ± 0,0012	0,0079 ± 0,002	0,0398 ± 0,006
9	PeM	0,1227 ± 0,0855	0,0047 ± 0,0001	4,875 ± 0,236	0,0391 ± 0,001	0,0086 ± 0,0018	0,0347 ± 0,002
10	PaA	0,05795 ± 0,0016	0,0011 ± 0,0001	1,57 ± 0,065	0,0844 ± 0,0004	0,0026 ± 0,001	0,0402 ± 0,002
11	PbA	0,0569 ± 0,0012	0,0018 ± 0,0001	1,610 ± 0,028	0,0421 ± 0,0003	0,0076 ± 0,002	0,0609 ± 0,007
12	PcA	0,0539 ± 0,002	0,0022 ± 0,0006	1,81 ± 0,028	0,0574 ± 0,005	0,0088 ± 0,004	0,0091 ± 0,007
13	PdA	0,0578 ± 0,0010	0,0023 ± 0,0005	1,77 ± 0,072	0,0401 ± 0,0007	0,0068 ± 0,0017	0,0103 ± 0,003
14	PeA	0,056 ± 0,0013	0,0023 ± 0,0001	1,75 ± 0,072	0,0189 ± 0,0007	0,0037 ± 0,002	0,1113 ± 0,001

Tabela 6 - Apresentação dos resultados de MPT encontrados nas amostras de água (AT) coletadas no rio Pirapora em $mg L^{-1}$. **Legenda:** Pa= ponto 1; Pb= ponto 2; Pc= ponto 3; Pd= ponto 4; Pe= ponto 5; D= Dezembro/2015; J= Janeiro/2016; M= Março/2016; A= Abril/2016; DP= Desvio Padrão;

O elemento Fe de acordo com dados geológicos encontra-se em abundância na região em minerais classificados como opacos como por exemplo a magnetita (Fe_3O_4), ilmenita ($FeTiO_2$), hematita (Fe_2O_3) e a goethita ($FeO(OH)$) (TAVARES, 2013). O metal Fe nas amostras de metais IN e BIO

foram encontrados em concentrações inferiores aos limites pré-estabelecidos pelo CONAMA Resolução 357/05 em alguns pontos de amostragem e na maior parte das análises apresentou-se em concentrações <LQ (Limite de Quantificação). Entretanto, nas análises dos metais totais (AT) o Fe apresentou-se acima dos valores permitidos na legislação brasileira.

Na figura 10 observa-se uma comparação da porcentagem de metais quantificados neste estudo classificados como IN, BIO e AT. Os metais IN verifica-se apenas aqueles disponíveis no ecossistema aquático sem alteração do pH natural do ambiente, os metais classificados como BIO é a soma dos metais IN e também aqueles ligados a sítios facilmente redutíveis e/ou fracamente ligados a MO em suspensão. Os metais AT aqueles fortemente ligados a MO e inorgânica, em suspensão e também disponibilizados no ambiente aquático, englobando nesta análise as quantificações dos metais IN e BIO. Fazendo a diferença entre os dados encontrados para os valores IN, BIO e AT, pode-se verificar a porcentagem de metais disponíveis ao ambiente sem alteração do pH, classificados como IN°. Os metais fracamente ligados a sítios facilmente redutíveis classificados como BIO° e os fortemente ligados a matéria orgânica e inorgânica em suspensão classificados como AT°. O cálculo para a construção da figura 10 está especificado pelas equações a, b e c. Nas amostras BIO° os valores inferiores a zero foram desconsiderados no cálculo de AT° (ALONSO et al, 2004).

Cálculo:

- a) $IN^{\circ} = [IN]$
- b) $BIO^{\circ} = [BIO] - [IN]$
- c) $AT^{\circ} = [AT] - [IN] - [BIO^{\circ}]$

Verifica-se que os metais Cr, Fe, Pb e Zn estão presentes em maior concentração nas amostras AT°. Enquanto o Ba se apresentou ao longo do estudo em maior concentração na forma IN, ou seja, disponível para o ambiente. O Mn estava mais evidente nas amostras BIO° (ligado a sítios mais

facilmente redutíveis) e AT° (fortemente ligados a estruturas suspensas ou material coloidal que não foram especificados neste estudo) (figura 10).



Figura 10 – Gráfico comparativo da porcentagem de metais presentes nas amostras IN°, BIO° e AT° (Fonte: própria). **Legenda:** Pa= ponto 1; Pb= ponto 2; Pc= ponto 3; Pd= ponto 4; Pe= ponto 5; D= Dezembro/2015; J= Janeiro/2016; M= Março/2016; A= Abril/2016;

Os resultados obtidos para as quantidades totais de metais potencialmente tóxicos (Zn, Ba, Cr, Mn, Pb e Fe) das amostras AT de águas do rio Pirapora, em diferentes sub-bacias, apresentaram diferenças relacionadas às distribuições espaciais e temporais (figura 11).

Para a maioria dos metais (Ba, Pb, Cr, Fe, Mn), uma diferença significativa foi observada apenas na distribuição temporal ($p < 0,05$), exceto no caso do manganês, para o qual também foi observada diferença na variabilidade espacial. Esta distribuição de concentrações de metais mostrou maior variabilidade nos dados em março, quando, em geral, as maiores concentrações de metais foram observadas em todos os pontos de coleta (figura 11). Este resultado está possivelmente relacionado ao maior índice de precipitação observado neste mês. Além disso, também pode inferir-se que a lixiviação e o carregamento destes metais pela água da chuva nas massas de água (MAGALHÃES et al., 2016) podem ter contribuído neste caso. Em relação à variabilidade espacial, os resultados das quantidades de MPT mostraram diferença significativa apenas para zinco ($F = 3,44832$, $p < 0,05$) e manganês ($F = 15,2187$; $p < 0,01$).

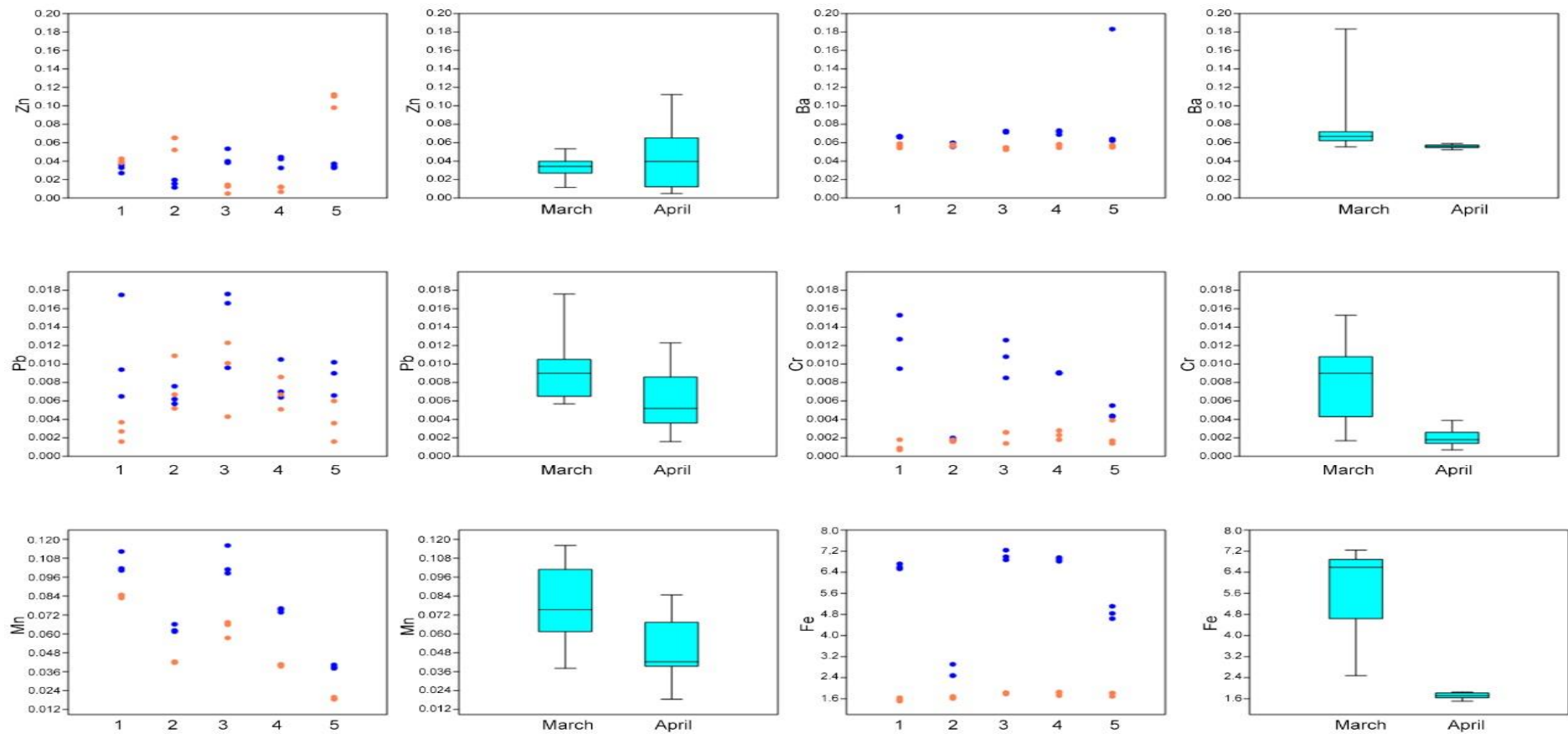


Figura 11 – Diagrama temporal (pontos de coleta) e espacial (março em azul e abril em laranja) da distribuição dos metais potencialmente tóxicos (Zn – zinco; Ba – bário; Pb – chumbo; Cr – cromo; Mn – manganês; Fe – ferro) em amostras (metal total AT) de água do rio Pirapora.

As quantidades de todas as espécies metálicas determinadas, exceto Fe, são inferiores aos valores estabelecidos pela Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é responsável por limitar os valores máximos permitidos para o meio aquático no âmbito nacional. No entanto, mesmo em níveis muito inferiores aos estabelecidos pela legislação, estudos têm demonstrado efeitos nocivos de metais potencialmente tóxicos na fauna aquática (DAL-MEDICO et al, 2014; SHAKIR et al., 2012; CARVALHO, et al., 2017). As concentrações de espécies metálicas, determinadas na região de estudo, que mostraram relevância nas distribuições espaciais e temporais, foram as referidas ao zinco e ao manganês.

As águas dos pontos de coleta p5 e p2 apresentaram as maiores concentrações de zinco em abril, mês em que uma maior variabilidade dos dados (figura 11) foi observada. Por outro lado, os níveis de manganês mostraram um perfil com as maiores concentrações em março, quando a maior variabilidade dos dados foi observada, com as maiores concentrações de manganês nos pontos p3 e p1, respectivamente (figura 11).

Os padrões de distribuição temporal de MPTs foram evidenciados pela análise hierárquica de cluster sendo que o dendrograma da Figura 12A indica dois agrupamentos predominantes, para amostras coletadas em março e abril, geralmente determinadas pelas maiores concentrações de metais, predominantemente observadas nesta variação temporal (figura 12A). Já a análise de componentes principais indicou um padrão de distribuição espacial para o zinco e o manganês, uma vez que esses metais apresentaram comportamento antagônico em relação aos pontos de coleta, apresentando gradiente inverso em função de suas concentrações ao longo do perfil longitudinal do rio (figura 12B).

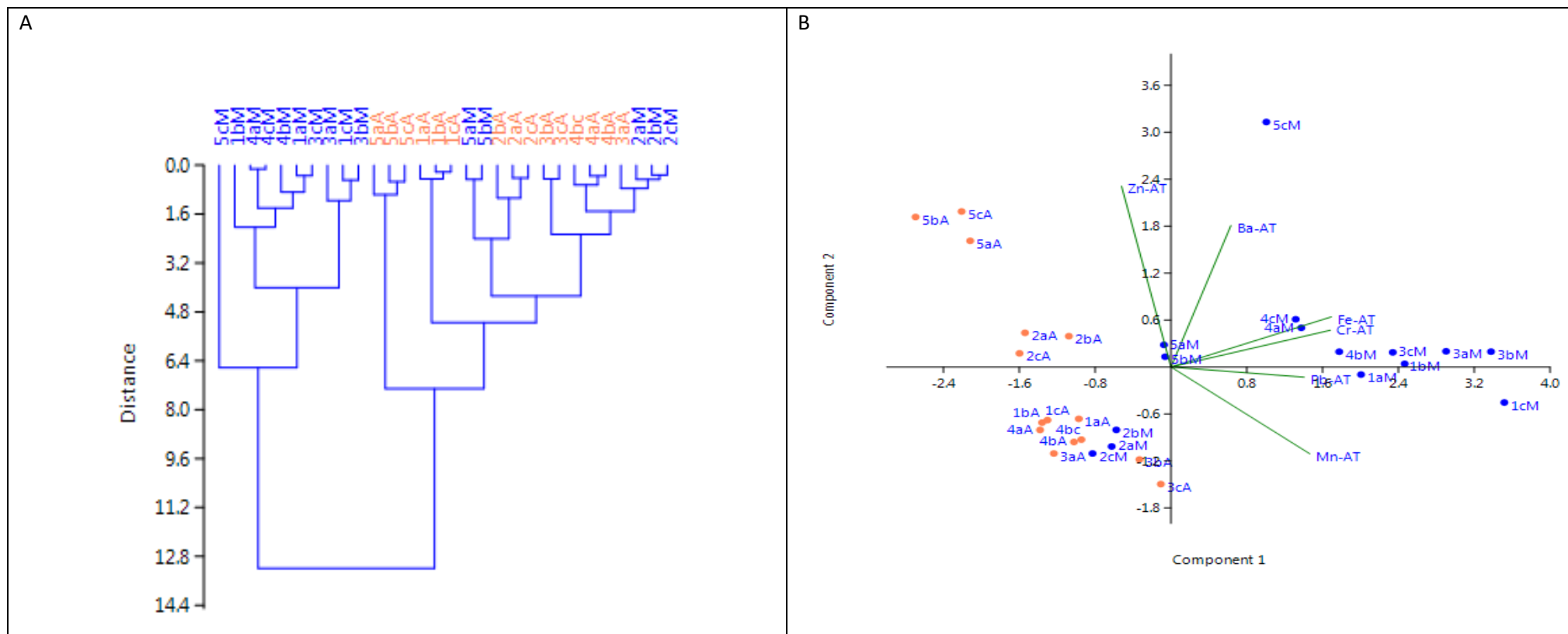


Figura 12 – A. Dendrograma para ilustrar e analisar o agrupamento de metais nas amostras. **B.** Análise da Componentes Principal (ACP) para os valores de metais ao longo do rio Pirapora, nos meses de março (em azul) e abril (em laranja).

De acordo com este estudo, como demonstrado anteriormente na figura 8, foram identificados 14 padrões de uso do solo: fragmento florestal, reflorestamento, campo sujo, campo limpo, agricultura permanente, agricultura temporária, mineração, várzea, água, solo exposto, ocupação humana, área urbana, via e arruamento (tabela 7), que representam potenciais fontes de contaminantes no ambiente local.

Identificar e caracterizar as fontes de poluentes nos rios, especialmente referente a metais potencialmente tóxicos é essencial, a fim de ajudar na gestão dos recursos hídricos da bacia hidrográfica (CAMPANHA et al., 2010). Embora a área de drenagem do rio Pirapora seja considerada de grande extensão, há poucos estudos na região que relacionam a variação temporal e espacial, não sendo verificado estudos que avaliem uma correlação com as fontes de poluição pela análise exploratória de dados e do geoprocessamento.

Uso da terra	BACIAS HIDROGRÁFICAS									
	1		2		3		4		5	
	hectare	%	hectare	%	hectare	%	hectare	%	hectare	%
Fragmento Florestal	107,30	15,74	65,25	39,99	41,71	21,88	218,04	50,95	345,55	46,74
Reflorestamento	165,20	24,23	42,49	26,04	0,74	0,39	0,43	0,10	58,17	7,87
Campo Sujo	8,58	1,26	10,84	6,64	12,70	6,66	62,43	14,59	33,62	4,55
Campo Limpo	188,21	27,61	18,31	11,22	69,61	36,51	93,09	21,76	51,35	6,95
Agricultura Temporária	0,31	0,05	0,87	0,53	1,96	1,03	0,00	0,00	3,64	0,49
Mineração	0,44	0,07	8,17	5,01	54,34	28,50	37,13	8,68	203,80	27,56
várzea	13,96	2,05	0,00	0,00	0,00	0,00	3,33	0,78	0,00	0,00
água	5,07	0,74	3,86	2,36	5,34	2,80	6,49	1,52	18,39	2,49
Solo Exposto	0,00	0,00	0,16	0,10	0,25	0,13	0,45	0,10	0,75	0,10
Ocupação Humana	81,77	11,99	4,79	2,93	3,03	1,59	3,16	0,74	2,00	0,27
Área Urbana	107,19	15,72	5,53	3,39	0,00	0,00	0,00	0,00	15,02	2,03
Via	1,56	0,23	1,97	1,21	0,02	0,01	0,00	0,00	0,36	0,05
Arruamento	2,08	0,30	0,93	0,57	0,95	0,50	3,34	0,78	6,71	0,91
Σ	681,68	100,00	163,17	100,00	190,66	100,00	427,91	100,00	739,36	100,00

Tabela 7 – Áreas e porcentagem de ocupação, relacionados com o uso do solo em todos os pontos de coleta de metais na sub-bacia do Rio Pirapora.

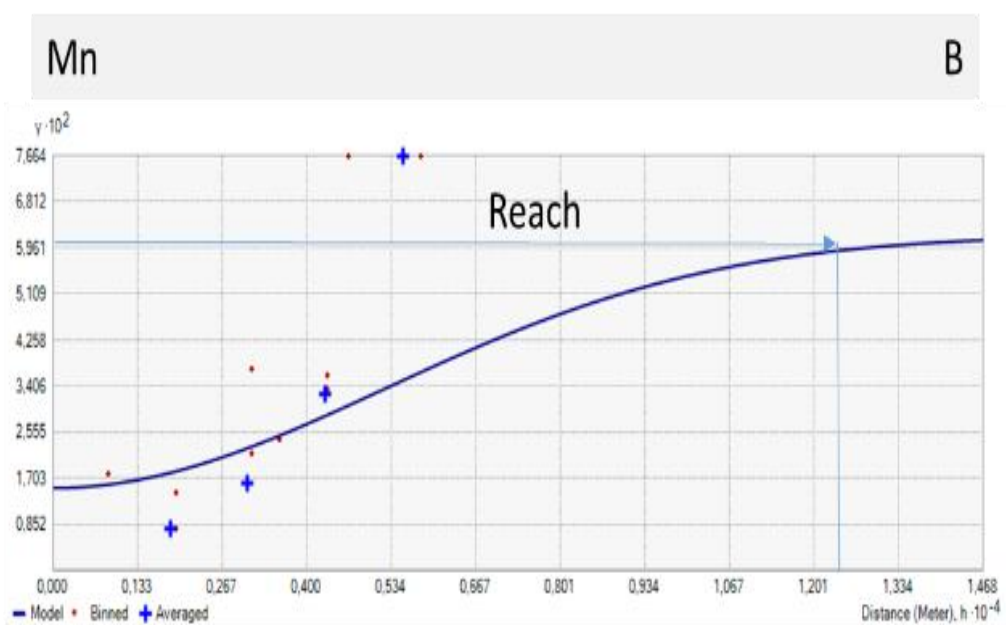
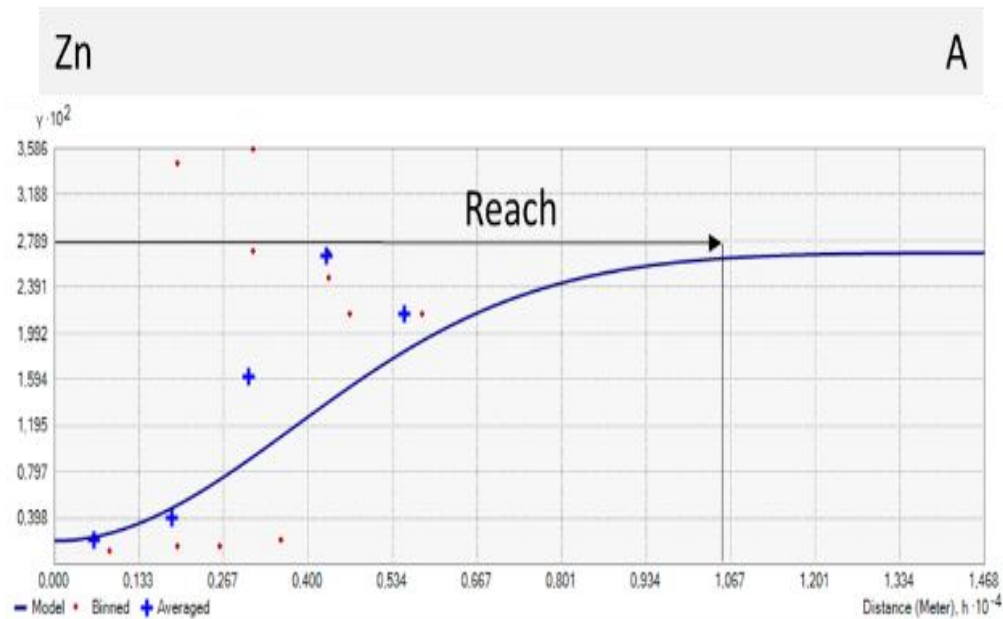
Com base no uso e ocupação do solo da região em estudo (figura 8), as seguintes fontes dos metais potencialmente tóxicos zinco e manganês podem ser destacadas (tabela 8):

Metal	Possíveis fontes de emissão	Referências
Zn	<p>Natural:</p> <ul style="list-style-type: none"> - intemperismo das rochas (basalto and granito); - intemperismo das rochas sedimentares contendo óxidos de ferro e manganês. <p>Antropogênico:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Partículas originadas do desgaste de pneus; - Mineração e fundição; - Esgoto doméstico e processos de fabricação; 	<p>ALLOWAY, B.J.; 2008</p> <p>GARRETT et al., 2000</p> <p>COUNCELL et al., 2004</p> <p>GALVÃO et al., 2008</p> <p>KANSAL et al., 2012</p>
Mn	<p>Natural:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Intemperismo das rochas sedimentares contendo óxidos de ferro e Manganês. <p>Antropogênico:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Processos de fabricação, esgoto doméstico, descargas de esgotos, mineração e fundição e micronutrientes utilizados na plantação de Eucalipto. 	<p>GARRETT et al., 2000</p> <p>SANTOS, G.C.G., 2005</p> <p>LEE J. D., 1999</p>

Tabela 8 – Fontes de emissão dos metais potencialmente tóxicos zinco e manganês no rio Pirapora com base nos padrões de uso do solo.

Como a análise de dados exploratórios mostrou uma distribuição espacial relevante apenas para zinco e manganês (figura 13), os semivariogramas foram feitos apenas para esses metais.

A figura 13 mostra os semivariogramas para Zn (A) e Mn (B). A análise do semivariograma para os conjuntos de amostras das duas variáveis consideradas revelou que, para Zn, a linha de tendência de comportamento da autocorrelação espacial foi indicada pela linha de alcance, indicando o limite da área com correlação espacial. Verificou-se que o erro entre as medidas observadas e as estimadas estava no intervalo de $\cong -0.058$ até $\cong 0,1038$ para a



Source ID	Included	Measured	Predicted	Error
0	Yes	0.2168	0.21413896058542045	-0.0026610394145795413
1	Yes	0.2295	0.17082172465711293	-0.05867827534288708
2	Yes	0.1636	0.20096288544965787	0.03736288544965788
3	Yes	0.1503	0.25410172591699093	0.10380172591699094
4	Yes	0.4249	0.14921065081516488	-0.2756893491848351

Source ID	Included	Measured	Predicted	Error
0	Yes	0.5657	0.38722976688543...	-0.17847023311456062
1	Yes	0.3159	0.45630844758293...	0.14040844758293214
2	Yes	0.506	0.3869134646706372	-0.11908653532936281
3	Yes	0.3456	0.34984822897445...	0.004248228974451429
4	Yes	0.1742	0.3844700298161461	0.2102700298161461

Figura 13 – Semivariograma dos atributos analisados (A=zinco; B= manganês)

superfície projetada. Para Mn, o comportamento de autocorrelação é marcado pela indicação do alcance e o erro entre as medidas observadas e estimadas, que estava no intervalo de $\cong - 0.1784$ a $\cong 0.2102$.

O manganês mostrou uma tendência para a diminuição de suas concentrações do ponto 1 ao ponto 5. Diferentemente do manganês, o zinco apresentou uma tendência inversa, com concentrações mais altas no ponto 5 (figuras 13 B e 14).

Em relação ao uso do solo, foram observados dois agrupamentos para as sub-bacias correspondentes aos pontos de coleta (figura 12 A). Existe um maior nível de similaridade entre as sub-bacias 4 e 5, principalmente devido à maior ocupação de remanescentes florestais, com aproximadamente 50% desse tipo de uso do solo nessas sub-bacias (tabela 7).

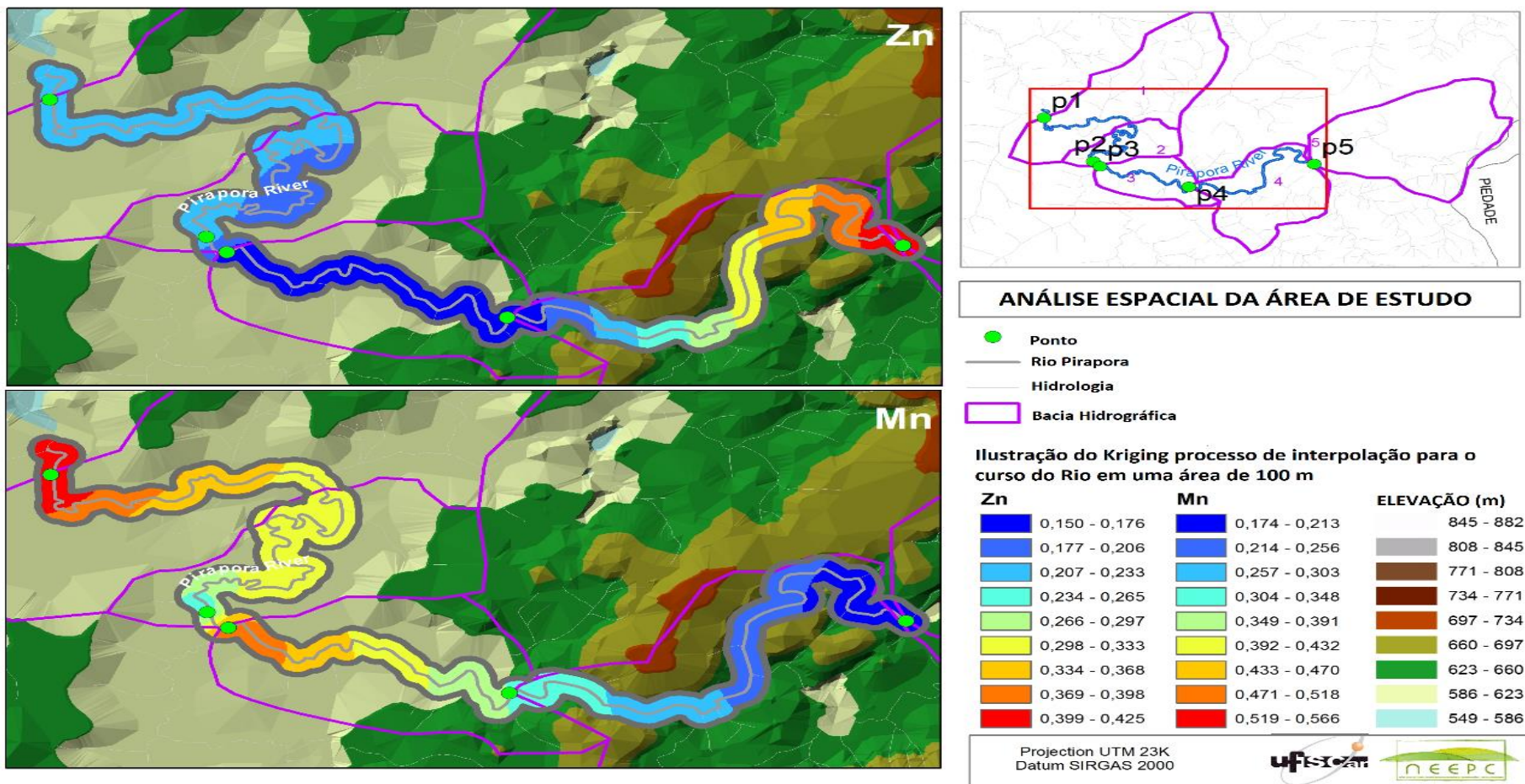


Figura 14 - Modelo de distribuição espacial de zinco (Zn) e manganês (Mn) no perfil longitudinal do rio Pirapora (estado de São Paulo, Brasil).

A mineração e a silvicultura (plantação de eucaliptos) são os principais tipos de uso do solo que diferenciam essas sub-bacias, com predominância de áreas de mineração na sub-bacia 5 (figura 14), onde houve as maiores concentrações de zinco. Conforme mostrado na tabela 8, o tráfego intenso de caminhões de despejo de mineração (desgaste de pneus), bem como a própria atividade de mineração pode ser o principal responsável pela presença de Zn nesta sub-bacia. O agrupamento da sub-bacia 3 ocorreu principalmente devido à maior proporção de manchas de floresta que ocupam e também devido à presença de empresas de mineração em relação às áreas da sub-bacia (figuras 8 e 14, tabela 7). As sub-bacias 1 e 2, onde as maiores concentrações de manganês foram observadas, apresentaram um maior nível de similaridade devido à área florestal proporcional e especialmente pela presença de áreas urbanas maiores (figuras 8 e 14, tabela 7). Importante, no cultivo de eucalipto, Mn é frequentemente adicionado como micronutriente em suplementos minerais. Uma vez em excesso, Mn pode ser lixiviado no ambiente aquático, o que pode estar associado à correlação observada ao longo deste trabalho.

6. Conclusão

As coletas de água do rio Pirapora ocorreram em 2 períodos que se diferenciam pelo índice de alta e baixa pluviosidade. As amostras de água foram coletadas próximo a possíveis fontes de contaminação avaliados pelos estudos de geoprocessamento. Os resultados das quantificações dos metais Ba, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn In natura, Bio e AT foram relacionados com os parâmetros físico-químicos e o uso e ocupação do solo. Os teores totais de metais determinados nas amostras de águas apresentaram valores inferiores ao determinado pelo CONAMA 357.

Os metais potencialmente tóxicos (Ba, Pb, Cr e Fe) demonstraram diferença significativa na distribuição temporal ($p < 0,05$). Quanto aos metais Zn e Mn, a análise exploratória revelou diferenças na variabilidade espacial ao longo do rio Pirapora, o que ficou mais evidente em março, possivelmente devido aos processos de lixiviação pela água da chuva. Catorze padrões de uso do solo foram identificados nas 5 sub-bacias avaliadas: fragmento florestal,

reflorestamento, campo sujo, campo limpo, agricultura permanente, agricultura temporária, mineração, várzea, água, solo exposto, ocupação humana, área urbana, via e arruamento. Essas classes contemplam possíveis fontes de contaminantes no ambiente. Uma vez que a mineração e a silvicultura são os principais tipos de uso do solo que diferenciam as sub-bacias analisadas, pode-se inferir que existe uma relação dessas atividades com zinco e manganês, metais que apresentaram variabilidade espacial.

7. Referências

AKTAR, W.M; PARAMASIVAM, M.; GANGULY-S.M.; SENGUPTA, D.S. Assessment and occurrence of various heavy metals in surface water of Ganga river around Kolkata: a study for toxicity and ecological impact. *Environ Monit Assess*, 2010. Pag. 207–213.

ALLOWAY, B. J., 2008. Zinc in Soils and Crop Nutrition, second ed. IZA and IFA, Brussels, Belgium and Paris, France.

ALONSO, E.; SANTOS, A.; CALLEJÓN, M.; JIMENÉZ, J.C.; Speciation as a screening tool for the determination heavy metal surface water pollution in the Guardamar river basin. *Chemosphere*, 2004. Pag. 561-570.

ANDREAS, R. et al. Characteristics of adsorption interactions of Cadmium (II) onto humin from peat soil freshwater and seawater media, v. 92, p. 352-357, New York, 2014

ANDRIOTTI, J. L. S. Fundamentos de Estatística e Geoestatística. São Leopoldo: Ed. Unisinos, 2003. 165 p.

APHA, AWWA and WEF, 2000. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Health Public Association, twenty ed., Washington.

APHA, AWWA and WEF, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Health Public Association, twenty ed., Washington.

ARORA, J.; MEHRA, N. K.; Seasonal dynamics of rotifers in relation to physical and chemical conditions of the river Yamuna (Delhi), India. *Hydrobiologia* 491: 101–109, 2003.

ATKINS, P.; JHONES, L.; Princípios de química: Questionamento a vida moderna e o meio ambiente. 3ª Edição. Porto Alegre. Editora Bookman, 2006.

AUSTEN, M.C.; MCEVOY, A.J.; The use of offshore meiobenthic communities in laboratory microcosm experiments: response to heavy metal contamination. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 211 (1997) 247-261.

BABAYAN, G.H.; SAKOYAN, G. A.; SAHAKYAN, G.A.; Assessing the quality of water from surface sources of drinking water supply to towns of south armênia. *NATURAL SCIENCES*, 2017.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S.; Química analítica quantitativa elementar; Titulações complexométricas; 3ª Edição. Editora Edgard Blucher Ltda. p 130-151. SP, 2001.

BAIRD, C.; CANN, M. QUIMICA AMBIENTAL. 4ª Edição. Porto Alegre : Bookman, 2011. Pag. 577-611.

BARTOLI, G.; PAPA, S.; SAGNELLA, E.; FIORETTO, A.; Heavy metal contente sediments along the calore river: Relationships with phisical-chemical characteristics. *Journal of environmental management* 95 (2012) S9-S14.

BILGIN, A.; KONANC, M.U.; Evaluation of surface water quality and heavy metal pollution of Coruh River Basin (Turkey) by multivariate statistical methods. *Environ Earth Sci*, pag.1029, 2016.

Brasil, 2005. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA- RESOLUÇÃO No 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, 58-63.

BROWN, T.L.; LEMAY, JR. H.E. BURSTEN, E.B.; BURDGE, J.R.; Química a Ciência Central. 9ª Edição. São Paulo: Pearson Education do Brail Ltda., pag. 252-276, 2005.

BU, H.; WANG, W.; SONG, X.; ZHANG, Q.; Characteristics and source identification of dissolved trace elements in the Jinshui River of the South Qinling Mts., China. *Environ Sci Pollut Res*, pag.14248–14257, 2015.

CAMARGO, E.C.G.; Geoestatística: fundamentos e aplicações. Geoprocessamento em Projetos Ambientais, 1998.

CAMPANHA, M. B., MELO, C. A., MOREIRA A.B., FERRARESE, R. F. M. S., TADINI, A. M., GARBIN, E., BISINOTI, M. C., PEREIRA-FILHO, E.R., ; Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios Turvo, Preto e Grande no estado de São Paulo, Brasil. Química Nova (Online), 33, pag. 1831-1836, 2010

CARDOZO, M.C.; ARRUDA, M.A.; Análise Ambiental de risco à inundação na bacia do córrego dos Ourives, Salto de Pirapora-SP. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, 2013.

CARVALHO, C.S.; UTSUNOMIYA, H.S.M.; PASQUOTO, T.; LIMA, R.; COSTA, M.J.; FERNANDES, M.N.; Blood cell responses and metallothionein in the liver, kidney and muscles of bullfrog tadpoles, *Lithobates catesbeianus*, following exposure to different metals. Environmental Pollution, pag. 445-455, 2017.

CENGIZ, M.F.; KILIC, S.; YALCIN, F.; KILIC, M.; YALCIN, M.G.; Evaluation of heavy metal risk potential in Bogacayi River water (Antalya, Turkey). Environ Monit Assess, pag. 189:248, 2017.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br, acessado em 21/08/2017.

COUNCELL, T.; DUCKENFIELD, K.U.; LANDA, E.R.; CALLENDER, E.; Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment. Environ. Sci. Technol. , pag. 4206-4214, 2004.

COSTA, D.R.; FARIA, L.C.; TONELLO, K.C.; GOYOS, G.S.P.; PAES, M.X.; VALENTE, R.O.A.; WENDT, J.G.; Diagnóstico sócio econômico e percepção ambiental da microbacia do Rio Pirapora-SP. Revista Científica Eletrônica de Engenharia Ambiental, v. 18, n1, pg. 22-34, 2011.

DAHRAZMA, B.; KHARGHANI, M.;The impacts of alkaline mine drainage on Ba, Cr, Ni, Pb and Zn concentration in the water resources of the Takht coal mine. Earth Sci. Res. SJPag. 27 – 30, 2012.

DAL-MEDICO, S.E.; RISSOLI, R.Z.; GAMERO, F.U.; VICTÓRIO, J.A.; SALLA, R.F.; ABDALLA, F.C.; SILVA-ZACARIN, E.C.M.; CARVALHO, C.S. ; COST, M.J.; Negative impact of a cadmium concentration considered environmentally

safe in Brazil on the cardiac performance of bullfrog tadpoles; *Ecotoxicology and Environmental Safety* , v. 104, p. 168–174, 2014.

DRUCK, S.; CARVALHO, M. S.; CÂMARA, G.; MONTEIRO, A. M. V. Análise espacial de dados Geográficos. Planaltina: Embrapa Cerrados, pag. 208, 2004.

ESRI. Arc Hydro Geoprocessing Tools - Tutorial Version 2.0. New York, pag 251, 2011.

FONSECA, E.M.; NETO, J.A.B.; MCALISTER, J.; SMITH, B.; FERNANDEZ, M.A.; BALIEIRO, F.C.; The Role of the Humic Substances in the Fractioning of Heavy Metals in Rodrigo de Freitas Lagoon, Rio de Janeiro – Brazil. *An Acad Bras Cienc.* 85(4), p. 1289-1301, 2013.

.

FREMION, F.; NOMADE, A.C.; BORDAS, F.; LENAIN, J.F.; JUGÉ, P.; KESTENS, T.; MOURIER, B.; Impacto f sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Science of the Total Environment*, pag 201-215, 2015.

GALVÁN, E.L.; QUINTAL, I.B.; CORREA, H.E.S.; BUSSY, A.L.; PÉREZ, P.A.; DELGADILLO, S.M.; Calculation of the Ecological Risk Index in the José Antonio Alzate Dam, State of Mexico, Mexico. *Biol Trace Elem Res*, pag.121–135, 2009.

GALVÃO, R.C.F; GOMES^{1,2**}; ALMEIDA ^{1,3***}; BERNARDI¹, J.V.E.; BASTOS, W.R.; LACERDA, L.D.**; Variação sazonal de elementos-traços associados aos sólidos em suspensão no alto rio Madeira, Amazônia ocidental, 2008.

GARRETT, R.G., 2000. Natural Sources of Metals to the Environment, Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, pag. 945-963, 2000.

GIRI, S.; SINGH, K.A.; Assessment of Surface Water Quality Using Heavy Metal Pollution Index in Subarnarekha River, India. *Water Qual Expo Health* ,pag.173–182, 2014.

GOVIND, P. Heavy Metals Causing Toxicity in Animals and Fishes, India, v. 2(2), 1723, Research Journal of Animal, Veterinary and Fishery Sciences, 2014

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Estimativas da população residente com data de referência 1º de julho de 2017. disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=354530>>, acessado em: 09/10/2017.

IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de População e Indicadores Sociais, Estimativas da população residente com data de referência 1º de julho de 2017. disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=354530>, acessado em: 09/10/2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). IBGE Cidades v4.2.13 < <https://cidades.ibge.gov.br/>>, 2017. Consultado em 06 de novembro de 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). IBGE Mapas <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/mapas/GEBIS%20-%20RJ/SF-23-Y-C-IV-2.jpg>, 2017. Consultado em 11 de dezembro de 2017.

JACUNDINO, J.S.; SANTOS, O.S.; CALDAS, J.C.; BOTERO, W. G.; GOUVEIA, D.; CARMO, J. B.; OLIVEIRA, L.C.; Interactions Between humin and potentially toxic metals: Prospect for its utilization as an environmental repair agent; Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015.

JAYAPRABHA, N. et al. Bioaccumulation of heavy metals in flying fishes along southeast coast of India. V. 21(4): 1381-1386, India, International Food Research Journal, 2014.

JORNAL CRUZEIRO DO SUL – Mineração rendeu R\$ 143 milhões em salto de Pirapora e Votorantim. Disponível em : < www.jornalcruzeiro.com.br > acessado em: 18/08/2017.

KANSAL, A.; SIDDIQUI, N.A.; GAUTAM, A.; Assessment of heavy metals and their interrelationships with some physicochemical parameters in eco-efficient rivers of Himalayan region. *Environ Monit Assess* , V. 185, pag. 2553–2563, 2012.

KOMÍNKOVÁ, D.; NÁBĚLKOVÁ, J.; VITVAR, T.; Effects of combined sewer overflows and storm water drains on metal bioavailability in small urban streams. *Soils Sediments*, pag. 1569–1583, 2015.

LAWAL, N.S.; AGBO, O.; USMAN, A.; Health Risk Assessment of Heavy Metals in Soil, Irrigation Water and Vegetables Grown around Kubanni River, Nigeria. *Journal of Physical Science*, Vol. 28(1), pag. 49–59, 2017.

LEE, J.D.; Química inorgânica não tão concisa; O grupo do manganês. 5^a Edição. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1999.

LIMA, M.H.R.; TEIXEIRA, N. S.; A contribuição da grande mineração às comunidades locais: uma perspectiva econômica e social. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2006.

MACHADO, F.B. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br>>. Acesso em: 21 de agosto de 2017.

MAGALHÃES, G.C.; FANTIN-CRUZ, I., ZEILHOFER P., DORES, E.F.G.C. ; Metais potencialmente tóxicos em rios a montante do Pantanal Norte. *Rev. Ambient. Água* 11, pag. 833-850, 2016.

MAHINO, F.; USMANI, M.; HOSSAIN, M.M.; Heavy Metal in aquatic ecosystem emphasizing its effect on tissue bioaccumulation on histopathology: a Review. *Journal Environmental science and technology*, pag. 1-15, 2014.

MANAHAN, S.E., ;Environmental chemistry. ninth ed. CRC Press, Boca Raton, 2009.

MASSOLI, M. 1991. Relação entre embasamento cristalino e os sedimentos basais Subgrupo Itararé na região de Sorocaba-Salto de Pirapora, SP. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geociências, USP, 94 p.

MELLO, H.A.; MASCARENHAS SOBRINHO, J.; SIMÕES, J.W.; COUTO, H.T.Z.; Resultados da aplicação de fertilizantes minerais na produção de

madeira de eucalyptus saligna sm. Em solos de cerrado do estado de São Paulo. IPEF n.1, p.7-26, 1970.

MELLO, K.; TOPPA, R.H.; CARDOSO-LEITE, E. Priority areas for forest conservation in an urban landscape at the transition between Atlantic Forest and Cerrado. CERNE, pag. 277-288, 2016.

MONDAL, A., DAS, S., SAH, R.K., BHATTACHARYYA, P.,BHATTACHARYA, S.S., 2017. Environmental footprints of brick kiln bottom ashes: Geostatistical approach for assessment of metal toxicity. Science of the Total Environment, 609, 215–224.

MORAES, M. C. P.DE; MELLO, K.; TOPPA, R. H. Protected areas and agricultural expansion: Biodiversity conservation versus economic growth in the Southeast of Brazil. Journal of Environmental Management,pag. 73-84, 2017.

NAEEMULLAH, ET AL. Simultaneous determination of silver and other heavy metals in aquatic environment receiving wastewater from industrial area, applying an enrichment method. Paquistão, Arabian Journal of Chemistry, 2014.

OLIVEIRA, L.C.; “Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: Influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg(II) em função do tamanho molecular”. Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara-UNESP, 2007.

OLIVEIRA, L.C.; BOTERO, W.G.; MENDONÇA, A.G.R.; SANTOS F.A.; ROCHA, J.C.; SANTOS, A.; Distribuição e biodisponibilidade do crômio em solo contaminados por resíduos de couro. Quim. Nova, Vol. 32, No. 7, pag. 1693-1697, 2009.

PETRI, S & PIRES, F. A. O Subgrupo Itararé (Permocarbonífero) na Região do Médio Tietê, Estado de São Paulo. Revista Brasileira de Geociências 22 (3):301-310, setembro de 1992.

POMEROL, C.; LAGABRIELLE, Y.; RENARD, M.; GUILLOT, S.; Princípios de Geologia: técnicas, modelos e teorias. Ed. Bookman. 14ª edição, Porto Alegre, 2013.

PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO nº 5, anexo XX, de 28 de setembro de 2017. Ministério da Saúde, Br.

RAJESHKUMAR, S. et al. Biomarkers of selected heavy metal toxicity and histology of *Chanos chanos* from Kaattuppalli Island, Chennai, southeast coast of India. *Índia*, v. 72:207–219, *Environ Earth Sci*, 2014.

RIGACCI, L.N.; GIORGI, A.D.N.; VILCHES, C.S.; OSSANA, N.A.; SALIBIÁN, A.; Effect of a reservoir in the water quality of the Reconquista River. Buenos Aires, Argentina. *Environ Monit Assess*, pag. 9161–9168, 2013.

ROBSON, M.; SPENCE, K.; BEECH, L.; Stream quality in a small urbanised catchment. *Science of the Total environment*, UK, pag. 197-206, 2006.

RUSSELL, J.B. QUÍMICA GERAL : Metais de Transição. 2ª Edição. São Paulo : Pearson Makron Books, Vol. II, 1994.

RYAN, P.D., HARPER, D.A.T. AND WHALLEY, J.S. 1995. PALSTAT, Statistics for palaeontologists. Chapman & Hall (now Kluwer Academic Publishers), 1995.

SANTOS, G.C.G.; Comportamento do B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob o cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico. Tese (Doutorado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2005.

SÃO PAULO. CETESB – Lei nº 118, de 29 de junho de 1973.

SÃO PAULO. Decreto nº 10.755, 22 de novembro de 1977.

SHAKIR, A.; CHAUDHRY, A.S.; QAZI, J.I.; Impact of anthropogenic activities on physico-chemical parameters of water and mineral uptake in *Catla catla* from river Ravi, Pakistan. *Environ Monit Assess*. p. 2833-2842, 2012.

SILVA, C.S.; Um Estudo crítico sobre a saúde de trabalhadores de galvânicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e

otorrinolaringológicas. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1997.

SINGH V. K.; SINGH, K.P.; MOHAN, D.; Status of heavy metals in water and bed sediments of river Gomti. *Environmental Monitoring and Assessment*, pag. 43–67, 2005.

SMITH, M.J. DE; GOODCHILD, M.F; LONGLEY, P.A.; *Geospatial Analysis. A comprehensive guide to principles, techniques and software tools.* , 2007.

STANKOVIC, S.; KALABA, P.; STANKOVIC, A.R.; Biota as toxic metal indicators. *Environ Chem Lett*, pag. 63 – 84, 2014.

SUGUIO, KENITIRO. *GEOLOGIA SEDIMENTAR. 1ª Edição.* São Paulo: Blucher, pag. 91-113, 2003.

SULIEMAN, M.M.; ELFAKI, J.T.; ADAM, M.M.; DAFALLA, M.S.; ALI, S. H.; AHMED, H.M.; ALI, M.E.; Assessment of heavy metals contamination in the Nile River water and adjacent sediments: A case study from Khartoum City and Nile River State, Sudan. *Eurasian J Soil Sci* , V. 6 (3), pag. 285 – 294, 2016

TANG, W.W.; ZENG, G.M.; GONG, J.L.; LIANG, L.; XU, P.; ZHANG, C.; HUANG, B.B.; Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of The Total Environment*, pag. 1014-1027, 2015.

TAVARES, T.; Investigação de anomalia hidrogeoquímicas de bário em aquífero do Estado de São Paulo. Tese (doutorado) Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2013.

TOBLER, W. R. ; A computer movie simulating urban growth in the Detroit region. *Economic Geography*, pag. 234–40, 1970.

WANG, Q., KIM, D., DIONYSIOU, D.D., SORIAL, G.A., TIMBERLAKE, D., 2004. Sources and remediation for mercury contamination in aquatic systemsda literature review. *Environmental Pollution* 131, 323-336.

WHO – World Health Organization. Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater: Wastewater use in agriculture, v. 2, p.107-128.

YOUSEFI, S., ARDEJANI, F.D., ZIAII, M., ABEDI, A., ZADEH, E.E.;; Investigating the origin and geochemical behaviour of toxic elements within the waste dumps using statistical analyses: a case study at waste dumps of Sarcheshmeh copper mine, SE of Iran. Environmental earth sciences, pag. 1555-1572, 2015.

ZHANG, Z.W.; XU, X.R.; SU, Y.X.; YU, S.; CHEN, Y.S.; PENG, J.X.; Heavy metal and organic contaminants in mangrove ecosystems of China: a review. Environmental Sciences and Pollution Research, pag. 11938 – 11950, 2014.