



MESTRADO INTERINSTITUCIONAL EM QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU

COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO

DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM
SEDIMENTOS DE RIOS: CASO DA BACIA DO
BAIXO ITAJAÍ-AÇU

Raquel Jussara Sá Ferreira

Orientador:

Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz

Co-Orientador:

Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva

DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS DE RIOS: CASO DA BACIA DO BAIXO ITAJAÍ-AÇU

Raquel Jussara Sá Ferreira

Dissertação submetida à
Universidade Federal de
Santa Catarina, como
requisito parcial a obtenção do
Grau de Mestre em Química
Analítica.

Orientador:

Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz

Co-Orientador:

Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva

Florianópolis – Setembro 2001.

**DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS DE
RIOS: CASO DA BACIA DO BAIXO ITAJAÍ-AÇU**

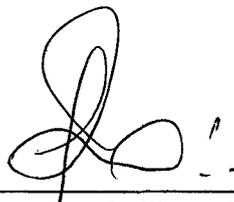
Raquel Jussara Sá Ferreira

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora.

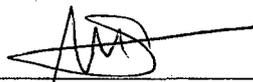


Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador da Pós-Graduação - UFSC

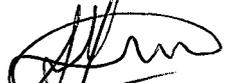
Banca Examinadora:



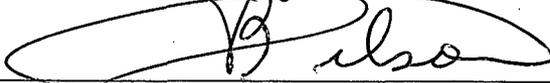
Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz
Orientador - UFSC



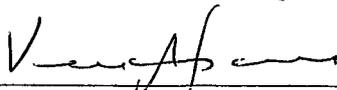
Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva
Co-Orientador - FURB



Prof. Dr. Almir Spinelli
UFSC - QMC



Prof. Dr. Dilson Zanette
UFSC - QMC



Prof. Dra. Vera Frescura Buscuñan
UFSC - QMC

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz, pela sua orientação, paciência e apoio na execução deste trabalho,
- Ao Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva pela co-orientação,
- Aos Profs. Dr. Ricardo Andrade Rebelo e Dr. Mauro Scharf, do Departamento de Química da FURB e o Prof. Valdir Soldi, Coordenador da Pós-Graduação da UFSC, pelo empenho em tornar possível o Mestrado Interinstitucional,
- A CAPES e ao FUNCITEC pelo apoio financeiro concedido ao Projeto do Mestrado Interinstitucional em Química ,
- Ao Departamento de Geologia da Fundação Universidade Federal de Ouro Preto,
- A todos que, diretamente ou indiretamente contribuíram para realização desta dissertação.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	lxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	6
3.1. Composição dos Sedimentos.....	6
3.1.1. Íons Metálicos nos Sistemas Aquáticos.....	8
3.2. Fontes de Metais.....	10
3.2.1. Fontes Geoquímicas.....	12
3.2.2. Fontes Antrópicas.....	13
3.3. Transporte de Sedimentos.....	15
3.3.1. Sedimentos e o Transporte de Metais.....	18
3.4. Aspectos Toxicológicos dos Metais Pesados.....	21
3.4.1. Metais Pesados.....	21
3.4.2. Poluição.....	22
3.4.3. Especiação.....	23
3.4.4. Toxicologia dos Metais Pesados de Interesse do Trabalho.....	27
3.4.4.1. Cobalto.....	28
3.4.4.2. Níquel.....	28
3.4.4.3. Cobre.....	29
3.4.4.4. Zinco.....	30
3.4.4.5. Cádmio.....	31
3.4.4.6. Chumbo.....	32
3.4.4.7. Mercúrio.....	33
3.4.4.8. Prata.....	34
3.4.4.9. Cromo.....	35

3.5. Revisão da Metodologia.....	36
3.5.1. Considerações sobre Amostragem.....	36
3.5.2. Propriedades das Amostras.....	36
3.5.2.1. Teor de Umidade.....	37
3.5.2.2. Matéria Orgânica e a Superfície do Mineral.....	39
3.5.2.3. Influência do Tamanho dos Grãos.....	40
3.5.3. Métodos de Abertura para Amostras de Sedimentos.....	43
3.5.4. Considerações Gerais sobre Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X.....	46
3.5.4.1. Fluorescência de Raios-X.....	46
3.5.4.2. Difração de Raios-X.....	50
3.5.5. Considerações sobre o Método Analítico Utilizado – ICP – MS.....	53
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
4.1. Fluxograma dos Procedimentos.....	62
4.2. Localização da Área de Amostragem.....	63
4.3. Materiais, Equipamentos e Reagentes.....	66
4.3.1. Materiais.....	66
4.3.2. Equipamentos.....	66
4.3.3. Reagentes.....	67
4.4. Metodologia.....	68
4.4.1. Preparação do Material de Coleta e Estocagem das Amostras	68
4.4.2. Amostragem.....	68
4.4.2.1. Coleta de Sedimentos.....	68
4.4.2.2. Coleta de Água.....	69
4.4.3. Secagem das Amostras de Sedimento.....	69
4.4.4. Determinação de Indicativos Físico-Químicos das Amostras de Sedimento e de Água.....	70
4.4.4.1. Determinação do pH da Água do Rio.....	70
4.4.4.2. Determinação da Condutividade	70
4.4.4.3. Determinação do Teor de Matéria Orgânica das Amostras de Sedimentos.....	70
4.4.4.4. Determinação da Granulometria das Amostras de Sedimento.....	71

4.5. Moagem das Amostras de Sedimento.....	71
4.6. Reconhecimento das Amostras de Sedimento.....	72
4.7. Abertura das Amostras.....	73
4.7.1. Do Material de Referência Certificado.....	73
4.7.2. De Sedimento.....	73
4.8. Calibração do ICP-MS com Soluções Padrões Externas.....	74
4.9. Preparo da Solução do Branco.....	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
5.1. Análise dos Indicativos Físico-Químicos.....	75
5.2. Resultados da Calibração do ICP-MS.....	79
5.3. Análise dos Resultados da Concentração dos Analitos no Material de Referência Certificado.....	81
5.4. Análise do Resultado da Solução do Branco.....	83
5.5. Análise dos Resultados da Concentração dos Metais nas Amostras de Sedimento.....	84
5.5.1. Cobalto.....	87
5.5.2. Níquel.....	89
5.5.3. Cobre.....	90
5.5.4. Zinco.....	91
5.5.5. Cádmio.....	93
5.5.6. Chumbo.....	94
5.5.7. Mercúrio.....	96
5.5.8. Prata.....	97
5.5.9. Cromo.....	98
6. CONCLUSÃO.....	100
REFERÊNCIAS.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Transporte de Metais no Ciclo Hidrológico.....	19
Figura 2: Transições Eletrônicas entre Níveis Energéticos na Fluorescência de Raios-X.....	48
Figura 3: Difratoograma da Análise de um aço por Fluorescência de Raios-X...	49
Figura 4: Diagrama de Funcionamento de um ICP-MS.....	57
Figura 5: Fluxograma das Etapas Desenvolvidas no Trabalho.....	62
Figura 6: Mapa da Localização da Bacia do Baixo Itajaí Açu.....	64
Figura 7: Mapa da Localização dos Pontos de Coleta.....	65
Figura 8: Valores de pH nos Pontos de Coleta.....	76
Figura 9: Valores da Condutividade nos Pontos de Coleta.....	77
Figura 10: Correlação entre a [Co] e a M.O.	88
Figura 11: Correlação entre da [Ni] e a M.O.	90
Figura 12: Correlação entre a [Cu] e a M.O.	91
Figura 13: Correlação entre a [Zn] e a M.O.	92
Figura 14: Correlação entre a [Cd] e a M.O.	94
Figura 15: Correlação entre a [Pb] e a M.O.	95
Figura 16: Correlação entre a [Hg] e a M.O.	96
Figura 17: Correlação entre a [Ag] e a M.O.	98
Figura 18: Correlação entre a [Cr] e a M.O.	99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Metais Presentes em Alguns Minerais.....	11
Tabela 2: Concentrações Naturais de Metais Pesados em Sedimentos e Solos.....	12
Tabela 3: Comprimento de Onda e Filtros K_{β} para Anodos Comuns.....	52
Tabela 4: Parâmetros Físico-Químicos em cada Ponto de Coleta.....	75
Tabela 5: Valores de Condutividade.....	77
Tabela 6: Perfil Granulométrico das Amostras de Sedimento (%).....	79
Tabela 7: Resultados da Calibração do ICP-MS.....	80
Tabela 8: Condições Operacionais do ICP-MS.....	81
Tabela 9: Resultados das Concentrações dos Materiais Certificados.....	83
Tabela 10a: Concentração dos Metais, em micro-grama de Metal por grama de Sedimento Seco nos Pontos de Coleta.....	85
Tabela 10b: Concentração dos Metais, em micro-grama de Metal por grama de Sedimento Seco nos Pontos de Coleta.....	86

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

μ = micro

$\mu\text{S cm}^{-1}$ = micro Siemens por centímetro

u.m.a. = unidade de massa atômica

ASTM = American Society Testing Material

b = coeficiente linear da reta

CRMs = Certificate Reference Material

eV = eletro Volt

FAAS = Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama

FAEMA = Fundação de Amparo ao Meio Ambiente

FIA = Flow Injection Analysis

GFAAS = Espectroscopia de Absorção Atômica Forno de Grafite

ICP = Fonte de Plasma Induzido

ICP-AES = Espectroscopia de Emissão Atômica Acoplada a Fonte de Plasma Induzido

ICP-MS = Espectroscopia de Massa Acoplada a Fonte de Plasma Induzido

K = Kelvin

kW = quilo watt

LD = Limit Detection

LD₅₀ = Letal Dose

m = coeficiente angular da reta

M Ω = mega ohm

M.O. = Matéria Orgânica

m/z = relação massa carga

MHz = mega hertz

ng L⁻¹ = nanogramas por litro

nm = nanômetros

r = desvio padrão linear

R = Coeficiente de Correlação Linear

R.S.D. = Relative Standard Deviation

rpm = rotações por minuto

SQC = Standard Quality Criteria

SQVs = Sediment Quality Values

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo determinar a concentração de alguns metais pesados, potencialmente disponíveis para a coluna de água. Para obtenção deste dados foram recolhidas as amostras de sedimento de superfície, do rio Itajaí Açu e seus afluentes, os ribeirões Velha, Garcia, Fortaleza e Tigre, localizados no município de Blumenau – SC. Além da concentração, foram determinados o perfil granulométrico, o teor matéria orgânica, o pH, a condutividade em cada um dos pontos de coleta. Para o reconhecimento da matriz geológica as amostras foram analisadas por Raios-X, e para avaliação do conteúdo de metais existentes foram analisadas por Fluorescência de Raios-X. A concentração de metais foi obtida pelo método do ICP-MS, empregando-se como forma de lixiviação das amostras o ácido nítrico diluído, a frio e sob agitação. Na análise dos resultados procurou-se correlacionar a concentração de cada metal com o teor de matéria orgânica e com a fração maior que 200 mesh. Os resultados obtidos apontam uma contaminação relativamente alta por metais pesados, em praticamente todos os pontos de coleta. O ribeirão do Tigre apresentou maior índice de contaminação. Este trabalho teve também a preocupação de apresentar as prováveis fontes poluidoras para cada um dos metais analisados, em cada uma das áreas analisadas.

ABSTRACT

The aim of this work was to determinate the concentration of some heavy metals which are potentially available for the water column. To obtain the data it was taken superficial river sediments samples from Itajaí Açu river and its streams, Velha, Garcia, Fortaleza e Tigre, all located in Blumenau – SC. Besides concentration it was determined the granulometric profile, the organic matter content, the pH, the conductivity were measured at the collecting points. To recognize the geological matrix of the samples, they were analysed by X-Rays, and to evaluate the heavy metals contents they were analyzed by Fluorescence of X-Rays. The metals concentration were obtained by ICP-MS method, using for the sample opening diluted nitric acid, at room temperature and shaking. The analysis of the results related the concentration of each metal with the organic matter content and the portion greater than 200 mesh. The results obtained leads to a relative high contamination by heavy metal in almost all the collecting points. The Tigre river presented the greater contamination. This work was also worried about to pointed out some probably pollutent sources for each analysed metal.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação ambiental deixou de ser dos ambientalistas, como o era há alguns anos atrás, para tornar-se imperativo a todos nós. Pode-se afirmar que atualmente a preocupação para com o ambiente é um ato de cidadania. Para preservar o ambiente é preciso, em primeiro lugar conhecê-lo. Estudar a natureza tal como ela se apresenta e efetuando levantamentos qualitativos e quantitativos sobre a mesma.

De todos os ecossistemas, o aquático é um dos mais violados. Ele sofre degradação decorrente das atividades industriais, domésticas e climatológicas. O crescente interesse no monitoramento e no levantamento de dados dos recursos hídricos deve-se a necessidade de conhecer-se os efeitos causados por estas atividades.

A atual contaminação dos mananciais de água no mundo tornou-se um fator preocupante para o futuro da vida sobre a terra.

Recentemente adquiriu importância para o estudo do ambiente a contaminação dos sedimentos, pois ele leva ao conhecimento da quantidade, da qualidade, do período e dos efeitos provocados nos ecossistemas aquáticos resultantes da associação sedimento-contaminante.

Os contaminantes em sedimentos são freqüentemente identificados como pontos tóxicos, que podem representar risco ao ambiente. A sua existência é um evento ambiental sério e dispendioso, cuja detecção requer técnicas específicas que incluem amostragem e análise, interpretação dos resultados, estabelecimento de diretrizes e planos de recuperação. Observação, monitoramento e pesquisa são necessários para conhecer a extensão, a severidade da contaminação e a avaliação de seus efeitos, para posterior preparação de um plano de remediação.

Metais pesados juntamente com pesticidas e nutrientes são considerados poluentes perigosos devido aos efeitos adversos que podem causar sobre os organismos vivos e ainda pela possibilidade da bioacumulação (Locatelli *et al.*, 1998). Ademais há uma tendência e interesse crescente na determinação de metais traço em todos os ecossistemas. A determinação da concentração de metais tóxicos é um dos parâmetros de avaliação para a qualidade das águas. Mais recentemente tem sido sugerido que os levantamentos realizados em sedimentos aquáticos podem ser utilizados nos Critérios de Qualidade dos Sedimentos (SQC) (U.S. Environmental Protection Agency, 1998; DiToro *et al.*, 1991). Os SQC são métodos estatísticos e usam técnicas de normalização.

É de grande importância o estudo do comportamento químico de metais pesados presentes tanto nos sedimentos em suspensão ou nos depositados, quanto em amostras da biota. A acumulação de metais traço nas partículas em suspensão seguida do transporte e da sedimentação tem sido amplamente estudada (Förstner, 1989).

Metais como cobre, chumbo, cádmio, zinco e mercúrio estão fortemente associados com sedimentos, e é por esta razão que a determinação da concentração destes elementos a diferentes profundidades da coluna do sedimento traz informações ligadas a data da contaminação, e conseqüentemente, ao histórico de contaminação do ecossistema aquático (Locatelli *et al.*, 1998).

Para a determinação de traços de metais em sedimentos, são encontrados na literatura inúmeros procedimentos para tratamento de amostras. Dentre eles os mais empregados são as que utilizam os métodos espectroscópicos e a voltametria.

Tomando como ponto de partida os postulados acima descritos, este trabalho visou determinar os níveis de concentração de alguns metais com atividades

toxicológicas eminentes, em amostras de sedimentos superficiais de alguns dos rios que formam a bacia do Baixo Rio Itajaí-Açu.

O presente trabalho apresenta os resultados da determinação da concentração de alguns metais pesados, como: níquel, cobre, cádmio, mercúrio, cromo e prata em amostras de sedimentos de superfície de rios localizados na região da cidade de Blumenau, Santa Catarina. Os resultados foram obtidos empregando-se o método da Espectrometria de Massa Acoplado a Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS).

A área de amostragem de interesse compreende rio Itajaí-Açu e alguns de seus afluentes, os ribeirões: Garcia, Itoupava, Velha e Tigre. Esta região é denominada Bacia do Baixo Itajaí-Açu. Em cada um dos afluentes foram coletadas quatro amostras. Uma na nascente, outra na jusante com o rio Itajaí-Açu e duas intermediárias. No rio Itajaí-Açu as amostras foram coletadas em três pontos; a primeira na entrada do rio no Município de Blumenau, a segunda na centro da cidade e a terceira na saída do rio do município.

A escolha deste sítio específico é justificada, em primeiro lugar, pela ausência de levantamentos executados nesta região, e, em segundo, o importante papel que esta bacia representa para o Município de Blumenau e outras cidades vizinhas. Neste sentido destacamos que este trabalho poderá servir de referência de quantificação de metais tóxicos na bacia do Baixo Itajaí-Açu.

Este trabalho é constituído de três partes. A primeira contém a revisão da literatura. A segunda, dedicada à parte experimental desenvolvida. A terceira e última parte inclui os resultados, sua análise e a elaboração da conclusão.

Na revisão da literatura procurou-se definir o que são sedimentos, suas características e propriedades. Em seguida, se descreve as fontes geoquímicas e antrópicas dos metais, as quais contribuem para a acumulação destes e de outras substâncias nos sedimentos. Outro aspecto importante

discutido, é o estudo dos efeitos toxicológicos dos metais, associando-os às suas formas químicas. Na parte final da revisão da literatura são analisadas as diversas formas de abertura de amostras, principalmente as indicadas para técnicas de análises espectrais.

A parte experimental detalha as técnicas de coleta de amostras, os métodos de determinação dos parâmetros físico-químicos, todas as etapas realizadas até a obtenção das concentrações dos metais analisados, empregando o método do ICP-MS.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- determinar o nível de contaminação por metais pesados de interesse toxicológico nos Ribeirões Velha, Garcia, Fortaleza, e Tigre e no Rio Itajaí-Açu, que fazem parte da bacia do Baixo Itajaí-Açu,
- verificar a contribuição dos afluentes, quanto a contaminação destes metais pesados, para com o Rio Itajaí-Açu,
- realizar levantamento dos parâmetros físico-químicos dos sedimentos destes rios,
- quantificar alguns metais pesados potencialmente disponíveis para coluna de água,
- relacionar as possíveis fontes genéricas de metais, responsáveis pela contaminação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Composição dos Sedimentos

Sedimentos são depósitos complexos de partículas sólidas inorgânicas, matéria orgânica e constituintes adsorvidos. Os sedimentos de sistemas naturais são formados pela deposição de partículas da coluna de água. Durante este processo a água interage com o sedimento, dando formação à água intersticial. Na sedimentação, as espécies químicas encontradas na coluna de água são adsorvidas nos sedimentos de superfície que no futuro irão constituir o sedimento de fundo. Por esta razão é que os sedimentos servem de testemunho para poluentes. Contribuem ainda para a formação dos sedimentos de rios, lagos e mares a erosão dos solos, a precipitação por processos químicos e biológicos.

Sedimentos podem ser caracterizados através das propriedades físicas, que refletem sua procedência ambiental. Processos de deposição e pós-deposição, como por exemplo a compactação, a diagênese, a formação mineral autogênica, tanto quanto a composição mineral, refletem-se na textura, tamanho, e características químicas do sedimento. Harrison et al., 1964 in Muldroch e Azcue, 1996 distinguem quatro categorias para as propriedades físicas relativas ao tamanho: (1) propriedades primárias, aquelas que dependem da procedência do depósito do ambiente, (2) propriedades secundárias, aquelas que são afetadas pela mudança do pós-depósito; (3) propriedades intermediárias, aquelas que dependem de (1) e (2); e (4) relativa às propriedades físicas. Parâmetros adicionais, tais como pressão e velocidade de escoamento, ou características de permeabilidade e consolidação devem ser classificados como propriedades intermediárias. Apesar da lista das propriedades físicas ser extensa, é importante notar que somente algumas delas são relevantes em termos ambientais relacionados com o estudo dos sedimentos.

Sob ponto de vista comportamental, o sedimento pode ser dividido em dois

grupos, segundo Terzagi e Peck, 1984; Raudkivi, 1976 in Salomons e Förstner, 1984: (1) sedimentos finos, contendo partículas com diâmetro menor que 50 μm , os quais são subdividido em lodo e argila, (2) sedimentos grandes, com grãos maiores que 0,5 mm, subdivididos em areia e cascalho. Estes dois grupos diferem nas propriedades mineralógicas, morfológicas, fisico-químicas e mecânicas. Os sedimentos finos consistem principalmente de argila mineral, matéria orgânica, finos grãos de quartzo, partículas de carbonato e feldspato. A mineralogia dos sedimentos grandes, é menos diversa e consiste principalmente de quartzo misturado a feldspato.

Os sedimentos grossos, são constituídos de partículas arredondadas enquanto que a forma e o tamanho das partículas finas são diversificadas. As partículas finas possuem cargas e esta depende da força iônica e da camada que a recobre. A carga superficial também é responsável pela característica de coesão dos grãos finos (Laar,1980; Lambert et al., 1981, in Salomons e Förstner, 1984).

Na água as partículas tendem a se depositar pela ação da gravidade, cuja velocidade depende do tamanho e da forma do grão e também do revestimento natural da superfície, das soluções eletrolíticas e das substâncias orgânicas dissolvidas (Chase,1979, in Salomons e Förstner, 1984). As argilas formam agregados cujo tamanho depende do tipo de mineral, da força da solução e das condições hidrológicas (Whitehouse et al., 1958, 1960; Einstein e Krone, 1962 in Salomons e Förstner, 1984). Partículas muito pequenas e bem dispersas formam colóides com velocidade de assentamento muito baixa. A formação de ferro coloidal disperso em estuários, pode explicar o comportamento do transporte do ferro em regiões costeiras (Mayer, 1982 in Salomons e Förstner, 1984). Em concentrações acima de 5 Kg m^{-3} os flocos impedem uns aos outros, causando diminuição da velocidade de queda. Em concentrações entre 150 e 400 Kg m^{-3} , a suspensão é quase estável e atua como um fluido pesado, denominado fluido de lama. Fluidos de lama ocorrem em alguns estuários e são importantes agentes de transporte e deposição de sedimentos finos. Nos

depósitos de sedimentos grossos as partículas são simplesmente empilhadas umas sobre as outras, enquanto que as partículas finas, a deposição em flocos, é formada por forças entre as partículas levando a uma estrutura mais coesa (Salomons e Förstner, 1984).

Os sedimentos são, dependendo das condições ambientais, um depósito ou uma fonte de metais traço, das águas superficiais. Os metais não são permanentemente fixos aos sedimentos, mas podem ser reciclados biologicamente ou por agentes químicos, ambos no compartimento de sedimentação, retornando à coluna de água. A matéria orgânica reciclada e os processos de transferência poro-fluído são componentes essenciais do modelo que é previsto para descrever a dinâmica dos sistemas aquáticos (Lerman, 1977 in Salomons e Förstner, 1984).

3.1.1. Íons Metálicos nos Sistemas Aquáticos

O comportamento dos íons metálicos nos sistemas aquáticos é extremamente complexo devido ao grande número de possibilidades de interações com o dissolvido, com os componentes particulados e com as condições fora do equilíbrio. A precipitação direta de compostos metálicos pode ocorrer com a mudança de fatores externos. Estas barreiras de precipitação geralmente ocorrem com variações no pH, no potencial de oxidação ou na concentração das substâncias precipitantes. Outras causas que influem na precipitação incluem a interação da água com os sólidos, a mistura com outras águas a perda ou acréscimo de gases. Os principais tipos são citados por Rose et al., 1979: (1) oxidação - os óxidos de ferro e manganês ou sulfetos naturais são precipitados por oxidação; (2) redução - o urânio, vanádio, cobre, selênio e a prata precipitam sob forma de metal ou do óxido de valência mais baixa; (3) redução de sulfetos - o ferro, cobre, prata, zinco, chumbo, mercúrio níquel, cobalto, arsênio e molibdênio são precipitados como sulfetos; (4) sulfato-carbonato - o bário, estrôncio e o cálcio são precipitados pelo aumento do

sulfato ou carbonato; (5) alcalino - o cálcio, magnésio, estrôncio, manganês, ferro, cobre, zinco, chumbo, cádmio e outros elementos são precipitados pelo aumento de pH; (6) adsorção - adsorção ou coprecipitação de íons pela acumulação de óxidos de ferro e manganês, conchas e material orgânico; os cátions de metais de transição ou aqueles de alto estado de oxidação tendem a ficar mais adsorvidos que ânions e cátions de baixo estado de oxidação.

Os sedimentos também apresentam matéria orgânica, constituída de uma grande variedade de moléculas, compreendendo carboidratos, aminoácidos, lipídeos, compostos aromáticos, ácidos carboxílicos entre outros, os quais representam de 10 a 20% da matéria orgânica total. O restante da matéria orgânica é formada pelas substâncias húmicas. As substâncias húmicas aquáticas são grandes moléculas, formadas pela degradação microbiótica de biolipídeos e pela polimerização de organismos menores existentes no ambiente. As substâncias húmicas de águas naturais são polieletrólitos com estrutura irregular com grande variação de peso molecular. O estudo das interações das substâncias húmicas com os metais é em geral concentrado na previsão do efeito da mesma na biodisponibilidade dos íons metálicos no ambiente. Muitos tem sido os estudos dirigidos às propriedades das substâncias húmicas, os quais têm demonstrado que a presença de grupos carboxílicos, fenólicos e carbonílicos dão às substâncias húmicas grande capacidade de complexar íons metálicos. As substâncias húmicas possuem grande importância na mobilização e acumulação de íons metálicos, bem como no ciclo de certos elementos essenciais, como nitrogênio e fósforo. O comportamento químico das substâncias húmicas influencia significativamente o transporte, a distribuição e a acumulação de metais no ambiente (Rocha et al, 1999)

3.2. Fontes de Metais

Em termos geoquímicos, metais pesados são incluídos em uma classe conhecida como elementos traço, os quais juntos formam menos que 1% dos constituintes da crosta terrestre. Os macroatomos O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P e S compreendem 99% da crosta terrestre. Os elementos traço ocorrem como impurezas de muitos cristais de minerais primários. Estes minerais primários ocorrem em rochas ígneas resultantes do resfriamento e posterior solidificação do magma. Em rochas sedimentares os elementos traço ocorrem absorvidos aos minerais secundários, os quais são produtos do intemperismo, desintegração física e decomposição química de rochas primárias. Minerais primários e secundários diferem muito no conteúdo de elementos traço e desta forma também no conteúdo de metais pesados nas rochas ígneas e sedimentares (Alloway e Ayres, 1993).

Um exemplo da alta variedade de metais presentes em minerais é mostrada na Tabela 1. Nela estão relacionados alguns dos minerais mais comuns, sua fórmula ideal e os elementos presentes. Pelo demonstrado na tabela pode-se evidenciar que em solos e sedimentos de rios em localidades com suspeitas de poluição, esta pode ter sido desenvolvida por anomalias rochosas, com alta concentração de um determinado metal pesado. Assim, nesta área, no sentido estrito da definição de poluição, há possibilidade de que este evento não tenha ocorrido. Mesmo que oriundo de fontes naturais, ainda assim o enriquecimento de metais em solos, pode causar efeitos nocivos a organismos vivos. Os componentes naturais de um ecossistema de uma área geoquímica enriquecida, também está comprometida com um certo grau de tolerância com relação à elevação da concentração do metal, mas espécies animais e vegetais introduzidas recentemente podem ser adversamente afetados. Por isso é importante determinar a composição natural da concentração dos metais em solos e sedimentos.

Tabela 1: Metais presentes em alguns minerais

Mineral	Fórmula ideal	Elementos
Olivina	Mg_2SiO_4	Fe(II)
Pirita	FeS_2	Ag, As, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, P, Pd, Sn, Te
Feldspato	$MAISi_3O_8$	Ba, Ca, K, Na, Rb, Sr
Mica	$KMg_3(OH)_2AlSi_3O_{10}$	Ba, F, Fe, Li, Mn
Apatita	$Ca_5(OH)_2(PO_4)_3$	As, F, Pb, Se, V
Fluorita	CaF_2	
Monazita	$CePO_4$	La-Eu, Th
Anfibole	$L_{14}Si_{16}O_{40}(OH)_4$	Ca, F, Fe, Li, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti
Miscelânea		Au, Be, Cs, Hf, La-Lu, Li, Nb, Sn, Ta,
-Pegmatitas		U, W, Y, Zr
-Voláteis		Ar, C, H, He, Hg, N, O

M= metal, L= ligante

Fonte: Salomons e Förstner, 1984

Poluição ambiental é um dos fatores que mais contribui para a destruição dos componentes da biosfera. Dentre todos os contaminantes químicos, em nível de traço, os metais pesados em especial, acredita-se serem muito significativos à ecologia, à biologia e à saúde. Elementos considerados de alto risco ao ambiente são: Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V e Zn. A ocorrência e o ciclo de elementos traço no ambiente, assim como a sua passagem para plantas, alimentos e animais são objeto de investigações. Especialmente os metais pesados contidos nos sedimentos, solos e lodos apresentam possibilidade de contaminação da cadeia alimentar humana. Como resultado, o número de pesquisas ambientais e a importância de suas análises tem crescido continuamente (Florian et al., 1998).

3.2.1. Fontes Geoquímicas

A natureza descarrega grandes quantidades de vários elementos sobre o ambiente e seus habitantes. Desde o seu aparecimento, o homem tem interferido nas atividades naturais, dela extraíndo ou nela descartando, alterando as condições naturais. Por outro lado, a natureza também faz descargas através das atividades geológicas, intemperismo e vulcanismo, podendo ter sua magnitude estimada (Masutti, 1999). Para determinar a extensão da poluição em sistemas aquáticos através da carga de metais pesados contidos nos sedimentos é preciso conhecer os níveis naturais destas substâncias (Salomons e Förstner, 1984). A Tabela 2 fornece alguns exemplos da concentração natural de alguns metais pesados, determinados em localidades pouco exploradas. Ficou provado que os dados mais adequados para a padronização global são os de fósil de sedimento.

Tabela 2: Concentrações naturais de metais pesados em sedimentos e solos.

Metal (mg Kg ⁻¹)	Lodos e Argilas	Sedimentos Lacustres	Solos
Fe	4.72	4.34	3.2
Mn	600	760	760
Zn	95	118	59.8
Cr	83(*60)	62	84
Ni	68(*32)	66	33.7
Cu	45(*31)	45	25.8
Pb	20	34	29.2
Co	19(*13)	16	12
Hg	0.2	0.35	0.098
Cd	0.2	0.40	0.62

(*) Valores obtidos para sedimentos de interior e costeiros com tendência de diminuição dos valores naturais. O Fe está expresso em %.

Fonte: Salomons e Förstner, 1984.

Os dados obtidos por Turekian e Wedepohl, 1961 in Salomons e Förstner, 1984 são freqüentemente usados como base global para comparação com sedimentos contaminados por metais. Para alguns metais, como por exemplo, manganês, zinco e chumbo, estes valores ditos padrões de lodos, aproximam-se muito da concentração média de sedimentos em regiões pouco poluídas.

3.2.2. Fontes Antrópicas

Apesar de metais pesados serem inerentes à maioria dos materiais naturais, as fontes relatadas a seguir devem ser consideradas como contribuidoras de metais ao ambiente (Alloway e Ayres, 1993).

Mineração de metais não-ferrosos – metais usados na fabricação dos mais variados produtos são obtidos ou pelo processo de exploração de jazidas contidas nas rochas da crosta terrestre ou pela reciclagem da sucata de metal originalmente derivado de fontes geológicas. Nas jazidas a concentração do metal é em geral alta e sua exploração economicamente viável devido à demanda crescente. A valorização dos metais também causou a exploração de locais com teores metálicos mais baixo, que requerem a exploração numa extensão bem maior. Isto provoca um impacto ambiental maior, pois há necessidade de uma área muito maior para estocar grandes quantidades de rejeitos. Os rejeitos ficam sujeitos as intempéries, sofrem sua ação, tornando-se assim uma importante fonte de metais pesados para o ambiente.

Materiais empregados na agricultura – os insumos agrícolas fazem parte das fontes denominadas “não identificáveis”. As principais são:

- impurezas nos fertilizantes: contém Cd, Cr, Mo, Pb, U e Zn;
- pesticidas: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn;
- dessecantes: As para o algodão;
- conservadores de madeira: As e Cu;
- descartes da criação intensiva de porcos: Cu e As;
- excrementos: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e As;

- lodo do esgoto: Cd, Ni, Cu, Pb e Zn;
- corrosão de objetos metálicos, como cercas, calhas, etc: Zn e Cd.

Combustão de combustíveis fósseis - um grande número de metais pesados são encontrados em combustíveis fósseis. Os produtos da sua combustão são jogados para o ambiente sob forma de partículas, acumulando-se nas cinzas, as quais podem ser transportadas pelo ar, indo contaminar solos e águas. Alguns metais que podem aparecer são o Pb, Cd, Zn, Sb, Se, Ba, Cu, Mn e V.

Indústrias metalúrgicas – muitos metais pesados são usados em ligas metálicas especiais e em aços: V, Mn, Pb, W, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Si, Ti, Te, Ir, Ge, Tl, Sb, In, Cd, Be, Bi, Li, As, Ag, Sb, Pr, Os, Nb, Nd e Gd. Tanto a fabricação quanto o descarte e a reciclagem de ligas podem provocar poluição ambiental com grande variedade de composição.

Eletrônica – vários elementos traço, incluindo os metais pesados, são usados na fabricação de semicondutores e outros componentes eletrônicos. O ambiente pode ser contaminado por eles durante a manufatura ou até mesmo pelo descarte após o uso. Eles incluem Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Y, W, Cr, Se, Sm, Ir, In, Ga, Ge, Re, Sn, Tb, Co, Mo, Hg, Sb, As e Gd.

Outras fontes – Outras fontes poluidoras de metais pesados são:

- baterias: Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg e Pm;
- tintas e pigmentos: Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co, Ti;
- catalisadores: Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Os, Ni, Mo;
- estabilizadores de polímeros: Cd, Zn, Sn, Pb (da incineração de plásticos);
- impressão gráfica: (fotocópias) Pb, Cd, Zn, Cr e Ba;
- usos médicos: Ag, Sn, Hg, Cu e Zn (ligas dentárias);
As, Bi, Sb, Se, Ba, Ta, Li, Pt (drogas/preparados medicinais);
- aditivos de combustíveis e lubrificantes: Se, Te, Pb, Mo e Li;
- descartes em geral – muitos metais pesados são direta ou indiretamente lançados no ambiente. Cd, Cu, Pb, Sn e Zn são jogados em aterros os quais poluem os solos e as águas subterrâneas, ou ainda são queimados

em incineradores. O lodo de esgotos contém muitos metais pesados, incluindo-se Zn, Cu, Pb, Cr, As e Mo, porém a grande preocupação é com o Cd. Apesar de sua baixa concentração ($0,10 \mu\text{g g}^{-1}$) ele é relativamente absorvido por grãos comestíveis, principalmente os vegetais com folhas, entrando na cadeia alimentar humana.

As descargas antrópicas no entanto são difíceis de serem determinadas. Nriagu, 1990, in Ochiai, 1995 sugere que o ambiente terá no futuro problemas com selênio, molibdênio e talvez com cobre, arsênio e níquel e não só com cádmio, chumbo e mercúrio como atualmente. O ferro e o manganês podem ser bem tolerados devido a sua essencialidade e a utilização de grandes quantidades desses metais pelos organismos, o que faz com que os organismos tenham um certo controle sobre os níveis desses elementos.

3.3. Transporte de Sedimentos

Os sedimentos são uma fonte ou um sumidouro para os metais, os quais são provenientes das águas superficiais. Eles não permanecem fixos nos sedimentos, mas podem ser reciclados através de agentes químicos e ou biológicos. Os metais são contaminantes persistentes e sua toxicidade depende da sua forma química (Lu, 1996).

Amostras de sedimentos podem indicar não apenas sua qualidade atual como também diferenças na sua composição ao longo do tempo. Num único perfil vertical de amostragem do sedimento, a concentração de um contaminante em diferentes profundidades refletem as alterações históricas no ecossistema devido ao acúmulo destes (Shine, et al., 1995; Din, 1992).

Após a deposição, certos metais não se apresentam efetivamente ligados como partículas no sedimento e podem ser liberados ou transportados por longas distâncias. Outros metais, como o ferro e o manganês, apresentam

maior mobilidade devido aos processos de redução e, ou oxidação e podem alterar a mobilidade de outros metais da vizinhança (Shine, et al., 1995; Din, 1992).

O objetivo de estudar-se a dinâmica dos processos que ocorrem com os sedimentos está na previsão do destino dos contaminantes que são transportados por ele (Salomons e Förstner, 1984).

Na água as partículas tendem a se depositar sob a ação da gravidade e a velocidade de deposição depende do tamanho e da forma da partícula, entre outras características. Sedimentos finos tendem a se acumular nas águas mais calmas, como lagoas, planícies de maré, planícies de inundação e lagos profundos (Salomons e Förstner, 1984).

A matéria orgânica tem um importante papel no transporte dos metais uma vez que ela pode ligar traços de metais e abrigar a ocorrência de processos diagenéticos depois da deposição. Além do mais, há evidências de que as partículas suspensas em águas naturais estão cobertas por filmes orgânicos, os quais determinam a grande extensão do seu comportamento hidrológico como também as características de adsorção (Neihof e Loeb, 1974 e 1977; Hunter e Liss, 1979 e 1982; Balistriero et al. 1981 in Salomons e Förstner, 1984).

Segundo Salomons e Förstner, 1984 o transporte dos sedimentos está intimamente relacionado com os fenômenos hidrológicos e geomorfológicos.

Os principais processos considerados são:

- erosão do sedimento do fundo ou das margens,
- transporte vertical das partículas no corpo da água em que está sendo carregada,
- transporte horizontal pelo fluxo;
- deposição no fundo,
- compactação do depósito.

Todos estes fenômenos interagem e variam no espaço e no tempo. O resultado é a geomorfologia da área fluvial. A compreensão adequada desta dinâmica (erosão, transporte, sedimentação) não é só essencial no contexto da sedimentologia como para a pré-determinação de contaminantes ligados aos sedimentos.

De uma maneira geral, para as partículas sedimentadas iniciarem o movimento, o fluxo da água deve exceder uma certa velocidade crítica. Similarmente, a deposição ocorre quando o fluxo diminui abaixo de um outro determinado valor crítico. Este fenômeno depende fortemente do tamanho do grão do sedimento, como foi já demonstrado por Hjulstrom in Salomons, 1984. Ele comprovou que os dois valores limítrofes são quase iguais para sedimentos grossos, mas que uma corrente relativamente forte é necessária para a erosão de sedimentos finos, enquanto que a deposição de pequenas partículas necessita de condições muito calmas. Concluindo, pode-se afirmar que o transporte de sedimentos grossos e finos são significativamente diferentes.

Em fluxos normais de rios e estuários, areia e cascalho movem-se em uma fina camada ao longo do fundo. A distância média percorrida entre a erosão e a deposição é relativamente curta. A distância vertical percorrida por elas é menor, porém movem-se com grande velocidade. Einstein e Krone, 1962 in Salomons e Förstner, 1984 afirmam que sob as mesmas condições, lodo e argila são transportados como cargas suspensas em todo o corpo da água. Movimentos verticais atingem toda a profundidade da água, mas as partículas movimentam-se com velocidade muito lenta. Elas permanecem em suspensão por um longo tempo e podem deslocar-se a grandes distâncias. A acumulação do sedimento na água implica em um maior tempo para a deposição. De maneira geral o mesmo fluxo pode carregar maior quantidade de grãos finos de sedimentos do que de grossos.

O tipo de sedimento, relativamente à composição e tamanho, determinam a dependência da sua mobilidade nas condições hídricas.

3.3.1. Sedimentos e o Transporte de Metais

A água e a atmosfera são as responsáveis pelo transporte de metais traço. A Figura 1 representa o esquema do movimento dos metais traço no ciclo hídrico. O círculo externo representa o transporte particulado. O círculo mais interno o movimento dos metais traço solúveis e a interação com o particulado. Por último o anel central representa a atmosfera e sua influência em todas as partes do ciclo hidrológico.

Na passagem do continente para o oceano os metais traço estão sujeitos a um grande número de processos. Durante o transporte ocorrem mudanças que afetam a distribuição, tanto da porção dissolvida quanto da particulada. A acumulação nesta última é responsável pelo transporte para o oceano, o que pode acontecer em dias ou poucas semanas. Metais traço particulados podem permanecer acumulados permanentemente em lagos e rios. Entretanto isto não significa que estes metais são removidos do sistema. Os sedimentos agem como reservatórios e a mudança das condições ambientais podem causar a remobilização do metal acumulado (Salomons e Förstner, 1984).

Importantes processos ocorrem na interface entre rio e o mar com o continente, sendo estas as áreas de acumulação de metais traço naturais e antrópicas. Uma vez que o metal traço do rio ou da atmosfera entra no oceano, ele se torna parte do intrincado processo biogeoquímico e do ciclo dos oceanos, incorporando-se por fim ao sedimento marinho onde pode permanecer por milhões de anos antes de tomar parte do próximo ciclo hidrológico.

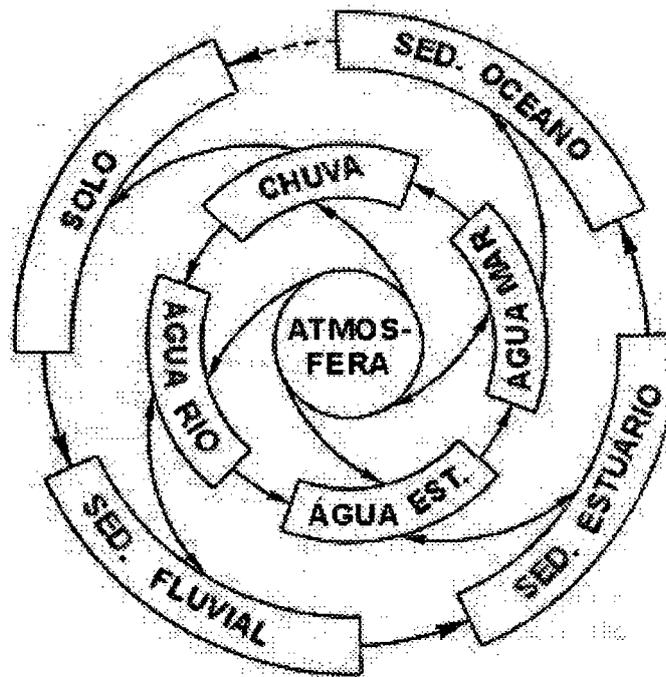


Figura 1: Transporte de metais no ciclo hidrológico

Fonte: Salomons et al., 1984.

As partículas são arrastadas e depositadas na água de duas formas, diretamente ou lavadas da superfície e arrastadas para os cursos dos rios. Elas irão reagir com os constituintes da coluna de água ou serão depositadas no fundo, onde irão reagir com o sedimento. A solubilidade dos íons metálicos vai depender da concentração dos íons, da presença de quelatos ligantes na água, do seu pH, das condições oxidação-redução, e ainda a presença de sedimentos adsorventes. Muitos íons metálicos são adsorvidos e coprecipitados com óxidos hidratados de ferro, manganês e alumínio tanto em sedimentos quanto nos solos. Por exemplo, o óxido de ferro coprecipita com vanádio, manganês, níquel, cobre, zinco e molibdênio; enquanto o óxido de manganês coprecipita com ferro, cobalto, níquel, zinco e chumbo. Íons metálicos em solução podem ser absorvidos por plantas ou animais aquáticos e podem causar toxidez se sua concentração for suficientemente alta. Este foi o fator que levou ao uso de sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

como forma de controle ou proliferação de algas em lagos e reservatórios (Alloway e Ayres, 1993).

Sedimentos são importantes transportadores de metais traço no ciclo hidrológico. Os sedimentos possuem certos aspectos próprios e podem refletir a qualidade normal de um sistema, como também o histórico do desenvolvimento de certos parâmetros hidrológicos e químicos. A análise comparativa da concentração total dos perfis longitudinais dos sedimentos serve de base para determinar anomalias de zonas de mineralização e também fontes poluidoras. Os estudos dos dados levantados nos sedimentos provaram ser úteis, uma vez que dão informações históricas do nível do passado natural e da acumulação de metais induzida pelo homem (Rose et al., 1979; Förstner e Wittmann, 1979 in Salomons e Förstner, 1984).

A análise do sedimento tem um importante papel, pois dá suporte para investigação ambiental forense, no qual um pequeno acidente ou um evento de poluição ocorrido no passado não pode ser rastreado a partir de dados coletados pela análise da água (Meiggs, 1980 in Salomons e Förstner, 1984).

Os sedimentos são, dependendo das condições ambientais, um depósito ou uma fonte de metais traço das águas superficiais. Os metais não são permanentemente fixos aos sedimentos, mas podem ser reciclados biologicamente ou por agentes químicos, ambos no compartimento de sedimentação, retornando à coluna de água. A matéria orgânica reciclada e os processos de transferência poro-fluído são componentes essenciais do modelo que é previsto para descrever a dinâmica dos sistemas aquáticos (Lerman, 1977 in Salomons e Förstner, 1984).

3.4. Aspectos Toxicológicos dos Metais Pesados

Para melhor compreensão da toxicidade dos metais pesados é necessário que sejam definidos alguns termos associados a este tema, tais como: a própria definição que é metal pesado, o que pode ser considerado poluição, e por último o que se entende por especulação e disponível para a coluna d'água.

3.4.1. Metais Pesados

Várias são as definições para metais pesados, dependendo do ponto de vista de área de sua aplicação. Alloway e Ayres, 1993 descrevem em seu artigo diversas definições para metais.

Metais pesados em geral é um termo aplicado a um determinado grupo de metais e metalóides cuja densidade atômica é maior que 6g cm^{-3} . Apesar desta definição ser vaga, é largamente reconhecida e aplicada para elementos tais como: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn os quais estão normalmente associados a problemas de toxidez e poluição (Alloway e Ayres, 1993).

O dicionário Webster's define metal pesado com sendo todos os metais cuja densidade seja maior que 5g cm^{-3} .

As definições baseadas na densidade são fracas, pois a concepção de ser ou não um metal pesado está mais ligada as propriedades químicas que a densidade. Assim pode-se argumentar que metais pesados é o conjunto de elementos que se encontra localizados entre o Grupo III e o XVI a partir do 4º período, da tabela periódica (Hawkes, 1997).

Segundo a farmacopéia dos Estado Unidos metais pesados são impurezas coloridas quando combinados com o íon sulfeto. O dicionário Hawley's

Condensed Chemical define metal pesado como sendo os elementos de massa atômica maior que o sódio que formam sabões com ácidos graxos.

Contrariamente aos poluentes orgânicos, tais como os organoclorados, metais pesados existem como constituintes das formações rochosas e jazidas minerais e, portanto uma certa quantidade destes elementos são naturais. A sua simples ocorrência é insuficiente para evidenciar a poluição, e o levantamento do dado relativamente à concentração é muito importante.

A concentração de metais disponível no solo, nas águas e nos organismos marinhos é determinada pela solubilidade e desprendimento de metais das rochas e as reações de adsorção e precipitação que ocorrem em solos e sedimentos. A extensão com que os metais são adsorvidos depende das propriedades do metal em questão, tais como valência, raio, grau de hidratação, coordenação com o oxigênio, pH, condições oxidação-redução e ainda da natureza do adsorvente, a presença de outros metais e sua concentração, e a presença de ligantes solúveis no meio (Alloway e Förstner, 1993).

3.4.2. Poluição

Poluição pode ser definida como sendo a introdução de substâncias ou energias que causem prejuízo à saúde humana, aos seres vivos e, ou ao sistema ecológico, estragos às estruturas e suas características ou interfere nos usos legítimos do ambiente (Holdgate, 1979, in Salomons e Förstner, 1984).

Existem dois tipos básicos de poluentes: os primários, que exercem efeitos nocivos sob a forma de como eles são introduzidos no ambiente, e os secundários que são aqueles que decorrem do resultado de processos químicos. Estes últimos são geralmente menos danosos.

Nos casos de poluição sempre ocorrerá: (1) uma fonte poluidora, (2) os poluentes, (3) o meio de transporte (água, ar, contato direto, terra) e o (4) o alvo. A poluição pode ser classificada de diversas maneiras: (1) de acordo com a fonte, (2) o meio afetado ou (3) pela natureza do poluente. (Alloway e Ayres, 1993).

A poluição é considerada severa quando a velocidade de emissão poluidora é superior a capacidade do ambiente de assimilá-la. Os principais fatores responsáveis pela poluição ou outro tipo de deterioração ambiental são devido à combinação dos efeitos da população, desenvolvimento e tecnologia (Meadows et al., 1992, in Salomons e Förstner, 1984).

3.4.3. Especiação

Especiação é a determinação das diferentes espécies formadas de um dado elemento químico, as quais, no seu conjunto, dão a concentração total deste elemento na amostra. O conhecimento destas formas são necessários para a compreensão da toxicidade, da disponibilidade, bioacumulação e o transporte destes elementos.

Um dos fatores que diferencia a toxicidade dos metais de outros poluentes é que eles não são biodegradáveis. Uma vez que os metais entram no ambiente, a sua potencialidade tóxica vai depender da forma química. Variações na especiação de elementos traço podem mudar sua biodisponibilidade e toxicidade.

Embora muitos elementos sejam essenciais à vida, existe uma faixa muito estreita entre a quantidade necessária e a tóxica. Estudos mostram que a forma mais tóxica dos metais pesados é quando ele encontra-se em íons livres hidratados.

Metais livres não significam necessariamente metais solúveis, pois a solubilidade inclui também a complexação. Metais ligados à matéria orgânica, como por exemplo, as substâncias húmicas, podem ser solúveis em água, mas por estarem complexadas não estão biodisponíveis. Uma vez que a fração solúvel do metal livre não é constante, a concentração do metal solúvel nem sempre será correlacionada com os efeitos biológicos. Estes efeitos são substancialmente mais importantes nas águas residuais, porque nela a concentração da matéria orgânica é de 10 a 50 vezes maior que na coluna de água. Assim, somente se em amostras de águas intersticiais e da coluna tiverem a mesma concentração de metal, é esperado que na primeira ele esteja menos biodisponível, pois é um ambiente com maior capacidade de complexação (Bufflap e Allen, 1994).

Segundo Roeva et al, 1994 é impossível estabelecer as formas predominantes dos compostos associados a metais pesados. Isto deve-se a complexidade dos processos bioquímicos naturais. Entretanto estudos podem prever as formas mais comuns, conforme descritos a seguir.

Em ambientes aquáticos, o cobre e o zinco ocorrem sob três formas principais: em suspensão, coloidal ou dissolvido. As espécies dissolvidas são representadas pelos íons livres e compostos complexados, com ligantes inorgânicos e orgânicos. Sob pH ácido, predominam os íons Cu^{2+} , entre pH 5,5 a 6,5 a forma $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ os quais podem ser hidrolisados a $[\text{Cu}(\text{OH})_2]^0$. A habilidade de complexação do cobre é grande, formando compostos estáveis com carbonatos, nitratos, sulfatos e cloretos e também com as substâncias orgânicas. O cobre forma compostos insolúveis na presença de ligantes contendo enxofre. A solubilidade dos complexos de cobre com os ácidos húmicos e fúlvicos dependem do pH e da relação entre a concentração do metal e da matéria orgânica (RAIS: Copper).

O níquel possui menor tendência à formação de complexos e, portanto menor mobilidade. Esta propriedade é afetada pela presença de substâncias

orgânicas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre. Em soluções aquosas os íons Ni^{2+} hidrolisam-se pouco. Hidrocomplexos podem ser formados a pH maior que 6, sendo a forma predominante o $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Os complexos inorgânicos são formados por haletos, sulfatos, fosfatos, carbonatos carbonilas. Os complexos orgânicos mais estáveis são formados por derivados dos ácidos fúlvicos e húmicos (RAIS: Nikel).

O chumbo é capaz de formar muitos complexos com ligantes inorgânicos e orgânicos, sendo que com os ácidos fúlvicos forma os complexos mais estáveis. Em ecossistemas aquáticos o Pb^{2+} , como PbCO_3 (91%), é a espécie mais presente, porém seus hidratos estão presentes em baixa concentração, isto porque ele reage com os macrocomponentes das águas naturais, formando compostos de difícil solubilidade como carbonatos, sulfatos, sulfetos e hidróxidos. O $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ é a forma hidrolisada mais comum nas águas de superfície. A adsorção do chumbo pelo sedimento de superfície depende do conteúdo de matéria orgânica. A transformação de chumbo inorgânico em orgânico do tipo $[\text{Me}_3\text{Pb}]^+$ e $[\text{Me}_4\text{Pb}]^0$ é particularmente perigosa para a biota (Rais: Lead).

Em águas naturais o cádmio ocorre na forma de íons livres, Cd^{2+} , compostos inorgânicos e orgânicos, (CdCO_3). Comparativamente o cádmio complexa menos que os outros metais pesados. Dentre os compostos inorgânicos podemos citar os carbonatos, cloretos e sulfatos, sendo os cloretos os mais estáveis. Nos compostos orgânicos os citratos predominam. A complexação com os derivados do ácido fúlvico é baixa, necessitando de um pH mais elevado que para o Pb e o Cu, para ser adsorvido por partículas orgânicas ou inorgânicas. A solubilidade e toxicidade do cádmio está associada à sua alta afinidade pelos grupos SH. Em águas naturais o $[\text{Cd}(\text{OH})]^+$ é a forma hidratada mais típica, formada a pH maior que 8. A acumulação de cádmio no sedimento é semelhante a do chumbo, e a intensidade da adsorção depende da presença de substâncias orgânicas (RAIS: Cadmiun).

A toxicidade do mercúrio depende de seus compostos; mercúrio elementar, compostos inorgânicos, compostos orgânicos de cadeia curta de alquilmercúrio e outros compostos organomercúricos. Várias formas de mercúrio são encontradas nas águas naturais, entre elas o mercúrio elementar, o Hg^{2+} , complexos com ligantes inorgânicos tais como cloretos e hidróxidos, complexos com a matéria orgânica dissolvida, tais como o cloreto de metil mercúrio, o cloreto de fenil mercúrio e outros complexos alquil e aril mercúricos. Estes últimos são os mais tóxicos para os humanos e a biota. Tanto as formas orgânicas como as inorgânicas são muito solúveis e estáveis se comparados com outros metais pesados. Os complexos fúlvicos de mercúrio são mais estáveis. Tudo porém depende do pH, hidrolisa-se mesmo em condições ácidas fracas. Os compostos de mercúrio são facilmente adsorvidos pelos sólidos em suspensão e pelos sedimentos onde são acumulados. O mercúrio metálico, em sedimentos aquáticos, é facilmente oxidado a Hg^{2+} e este por sua vez metilado. (Florence, 1982; RAIS: Mercury).

A prata é tóxica para organismos microscópicos e formas de animais aquáticos. Não há evidências de que a prata seja transformada naturalmente em uma forma tóxica. A prata iônica é a forma mais tóxica a organismos aquáticos do que prata combinada. Complexos de tiosulfato de prata são transformados em sulfeto, os quais são menos tóxicos que o íon prata. Estudos quanto a toxicologia da prata foram feitos na sua forma livre, no estado de oxidação Ag^+ . A maioria da prata resultante de foto processos ocorre sob forma insolúvel. A baixa solubilidade dos sulfetos de prata e a alta afinidade da prata pelos mesmos, faz com que haja poucos íons Ag^+ no equilíbrio em águas de efluentes ou naturais (RAIS: Silver).

Níquel e cobalto, tanto em água do mar quanto em águas doces, apresentam-se principalmente sob a forma de aquo íons ou complexos de carbonato. O Cromo (VI), existe sob formas aniônicas como cromato e dicromato, enquanto que a forma predominante do cromo (III) é o $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Em pH neutro o cromo associa-se a ácidos húmicos e outras substâncias orgânicas para formar

compostos sem carga ou carregados negativamente. O zinco é encontrado sob a forma Zn^{2+} (50%) enquanto que associado a carbonato é encontrado em torno de 38% (Florence, 1982).

3.4.4. Toxicologia dos Metais Pesados de Interesse do Trabalho

Metais são uma classe especial e única de elementos tóxicos. Eles ocorrem e são persistentes na natureza e sua forma pode ser alterada por fatores físico-químicos, biológicos e antrópicos. A toxicidade dos metais está diretamente ligada à forma química como ele se apresenta. Podem ser prejudiciais à saúde quando presentes em alimentos, água e ar e seus efeitos são agravados devido à exposição ocupacional (Lu, 1996).

Metais pesados como chumbo, cádmio e mercúrio estão presentes na Terra em concentrações muito baixas ou sob formas inacessíveis. Devido a falta de experiência sobre como proceder na presença desses elementos, os organismos podem estar sujeitos aos seus efeitos adversos, quando da sua ingestão. Alguns organismos podem ter tido experiências suficientes com os efeitos tóxicos ao longo de sua história evolutiva e desenvolvido mecanismos de defesa contra eles, ou de outra forma, não teriam sobrevivido (Ochiai, 1995).

Não basta determinar a concentração total dos metais pesados para a compreensão do mecanismo de migração e a determinação do critério de toxicidade. Para isso é preciso diferenciar as espécies químicas presentes no ambiente natural. É necessário saber se o metal pesado está presente na forma reduzida, oxidada, metilada ou quelada (Roeva, Rovinskii, Kononov, 1994).

3.4.4.1. Cobalto

O cobalto é um elemento essencial, necessário para a formação da vitamina B12. É relativamente raro e com propriedades similares ao níquel e ao ferro. Possui dois estados de valência, (II) e (III). Ocorre naturalmente como arsenito, óxido e sulfeto. O cobalto é utilizado em super ligas e em pinturas de porcelana

O consumo excessivo de cobalto produz bócio e reduz a atividade da tireóide. A fibrose intersticial pulmonar tem sido associada a exposição industrial ao pó do metal, mas somente quando este está presente com o tungstênio. A exposição ao cobalto puro pode causar dermatites de contato e asma ocupacional. Até hoje há controvérsias quanto aos efeitos carcinogênicos, pulmonares e cardiológicos do cobalto, pois em geral há outros metais presentes (BOOKMANN: Cobalt).

3.4.4.2. Níquel

O níquel é um elemento que está presente na composição de vários minerais e possui larga aplicação em processos metalúrgicos e baterias elétricas. Há evidências que seja um elemento essencial para mamíferos.

O níquel faz associações com um grande número de ligantes, formando diferentes compostos. A absorção deste metal depende da sua forma físico-química. O maior processo de absorção é através da alimentação e da água. A contaminação por inalação ocorre da exposição ocupacional.

Algumas formas de níquel podem ser particularmente tóxicas quando absorvidas oralmente. Alguns causam problemas renais e outras no sistema imunológicos. Estudos tem indicado que a inalação devido a exposição ocupacional tem aumentado a incidência de câncer nasal. Estes mesmos

estudos tem demonstrado que o sulfato de níquel e o carbonil níquel são carcinogênicos (Roeva, et al., 1994; RAIS: Nickel and nikel compounds).

3.4.4.3. Cobre

O cobre ocorre naturalmente, na forma elementar. É um micronutriente essencial para uma grande variedade de tecidos. O cobre possui grande atividade bioquímica. Acumula-se em plantas e algas, o que é bastante significativo para a biota. Se estiver deficiente nos solos, pode causar severas perdas para as plantações, especialmente de cereais. Problemas toxicológicos podem ocorrer em plantações e pastagens em solos poluídos. A poluição por cobre pode vir da mineração e fundições, manufaturados de latão e do uso excessivo de agroquímicos. O sulfato de cobre é largamente empregado como fungicida em plantas ornamentais, uvas e até em reservatórios de água, que são afetados pelo crescimento desordenado de algas. Ele também é usado em poços artesianos para consumo, porém não causa perigo se o pH for mantido entre 6,5 – 8,5(RAIS: Copper).

O cobre pode penetrar nos tecidos por diferentes rotas, por via oral, por inalação ou absorção pela pele. Em seres humanos a ingestão de sais de cobre pode causar problemas gastrointestinais e renais, cujos sintomas são dores abdominais profundas, vômitos, necrose hepática, hipertensão, taquicardia, convulsão e morte. Problemas gastrointestinais e de fígado podem ocorrer pela ingestão de água potável com teor de cobre entre 2,2 e 7,8 mg L⁻¹. A acumulação de cobre decorrente da exposição prolongada pode causar o “Mal de Wilson”, uma desordem genética. Os sintomas são cirrose hepática, anormalidades hemolíticas e opacidade das córneas(RAIS: Cupper).

Estudos em animais comprovaram que a exposição oral ao cobre causa sua acumulação nos rins e fígado. Em doses elevadas pode causar necrose dos rins e problemas hematológicos. A inalação prolongada a pó e fumos de cobre

pode causar a doença conhecida como “febre do metal”, cujos sintomas são tosse e chiado no peito. Outros sintomas associados a exposição ocupacional reportados por trabalhadores são: dores de cabeça, vertigens, entre outras. Há evidências que os compostos de cobre são espermicidas e o cobre carcinogênico (Alloway e Ayres, 1993; Roeva, et al., 1994).

3.4.4.4. Zinco

O zinco é um elemento essencial, cuja dose diária recomendada é de 15 mg para adultos. Ele está presente em todos os tecidos, nos da próstata, rins, fígado, pâncreas e coração. Ele está associado a muitas metaloenzimas, como a anidrase carbônica, que regula o gás carbônico.

O zinco é empregado principalmente na galvanoplastia de metais e em ligas, além de ser utilizado como catalisador na produção de pigmentos e borrachas industriais, estabilizador ultravioleta, e de alimentos e fertilizantes. Também é empregado na fabricação de *rayon*, mordentes para impressão e corantes, conservantes de madeira, fungicidas e raticidas.

A ingestão de zinco pode causar vômitos, diarreia, câimbras e sangramento estomacal. A exposição crônica a zinco pode provocar anemias e pancreatite. Efeitos teratogênicos não tem sido observado em animais, porém doses elevadas podem afetar a reprodução e o crescimento. A inalação de “fumos de zinco”, decorrentes da exposição ocupacional pode resultar numa condição conhecida como “febre de fumos de metal”, cuja passagem pelas narinas garganta provoca tosse, alteração do paladar, febre, sudorese dor nas pernas e no peito, redução do volume do pulmão. Nenhuma evidência tem sido comprovada para associação de câncer em humanos, seja por via oral ou aérea (RAIS: Zinc).

3.4.4.5. Cádmio

O cádmio é um elemento de ocorrência natural, altamente tóxico, não essencial. O órgão alvo da exposição ao cádmio, via oral são os rins, enquanto que inalado são os pulmões e rins. Sua função metabólica está ligada à proteínas e a grupos sulfídricos e a várias macro metalotioninas, as quais são importantes para os rins. Em humanos, problemas de intoxicação por cádmio, com acumulação nos rins, podem ser diagnosticados através das proteínas da microglobina, que é o principal efeito tóxico resultante da exposição prolongada ao metal. A exposição prolongada ao cádmio tem causado morte de seres humanos. A exposição pode causar irritação gastrointestinal, vômitos, dores abdominais e diarreia. A correlação entre a hipertensão e a exposição ao cádmio ainda não pode ser comprovado. O cádmio é mais eficientemente absorvido pelos pulmões. A inalação de grande concentração de cádmio pode causar enfisema e está relacionada a problemas pulmonares. A inalação de cádmio e seus compostos pode provocar dores de cabeça, dores no peito e fraqueza muscular. O cádmio é classificado como provável carcinogênico humano (Alloway e Ayres, 1993).

O cádmio torna-se muito volátil acima de 400 °C e a partir deste ponto é disperso como um aerossol. É um metal moderno, tendo o seu uso crescido na prevenção à corrosão, estabilização de polímeros, em eletrônica, em pigmentos. Ele tende a ser menos absorvido que outros metais bivalentes, e por isso tem uma mobilidade maior em solos e sedimentos e está mais disponível. Lodos de esgotos e solos corrigidos podem conter altas concentrações de cádmio e causar a elevação de sua concentração em grãos comestíveis. O valor máximo admitido no solo $3\mu\text{g g}^{-1}$. Embora os lodos de esgotos sejam considerados a maior fonte de cádmio, outras fontes importantes são os fertilizantes fosfatados e as emissões industriais (Alloway e Ayres, 1993; Roeva, et al., 1994; RAIS: Cadmium).

3.4.4.6. Chumbo

O chumbo é um elemento que aparece na galena, sob forma de sulfeto, persistente no solo e na água. É elemento não essencial, neurotóxico e um bom exemplo de poluente multimídia. Pelo menos cinco estágios da formação das hemácias da hemoglobina são afetadas pelo chumbo, mas as duas enzimas mais afetadas são a "δ-amino laevulinic desidratase" (ALAD) e a ferroquelatase (Waldron, 1980 in Alloway e Ayres, 1993). A inibição na síntese das hemáceas causa anemia. Problemas de rins são causados pela exposição prolongada a chumbo.

A eficiência da absorção de chumbo depende da rota de exposição. Adultos absorvem de 10 a 15% do chumbo ingerido, enquanto que crianças absorvem 50%. A distribuição do chumbo absorvido dá-se em três compartimentos, acumulando-se principalmente nos ossos. O chumbo também ataca os tecidos do fígado e músculos. Há evidências de que ele provoca distúrbios nos sistemas nervosos central e periférico, nos rins, e nos sistemas imunológico, cardiovascular, hepático e reprodutivo. O chumbo, como o mercúrio, é um poderoso tóxico neurológico e uma relação de condições patológicas estão associadas ao envenenamento por chumbo, sendo o edema cerebral o mais característico. As absorções em quantidades não muito elevadas para causar envenenamento, podem induzir a um comportamento anormal, como por exemplo, dificuldade na aprendizagem.

Compostos orgânicos e inorgânicos associados ao chumbo têm sido avaliados quanto a serem carcinogênicos. Os dados ainda são insuficientes para o homem, mas nos animais os estudos indicam que ele induz à tumores renais, cerebrais, da próstata, das glândulas pituitárias e tiróide.

Comparativamente o chumbo é menos tóxico que muitos outros metais pesados, principalmente pela sua baixa disponibilidade. Sua toxicidade é

cumulativa em mamíferos e a concentração tóxica pode se acumular-se na medula óssea, onde os glóbulos vermelhos são formados.

A principal fonte de poluição é o petróleo, onde as partículas do metal são disponibilizadas na atmosfera e no solo pela sua combustão. O chumbo é elemento constituinte de certas tintas, cosméticos, soldas, vernizes, reservatórios de água, projéteis de armas de fogo. Outras fontes são a mineração de jazidas e as fundições Alloway e Ayres, 1993; Roeva, et al., 1994; RAIS: Lead).

3.4.4.7. Mercúrio

O mercúrio na natureza pode apresentar-se sob muitas formas e estados. Não é um elemento essencial. O mercúrio é no ambiente muito mutável, passando por diversas formas e estados de oxidação. Sais de mercúrio bivalente são mais tóxicos que os monovalentes.

A absorção, distribuição, metabolismo e excreção do mercúrio dependem do estado de oxidação. Os compostos orgânicos de mercúrio são mais facilmente absorvidos que os inorgânicos. A ingestão de mercúrio orgânico entra rapidamente no sistema nervoso central provocando distúrbios comportamentais. O cloreto de mercúrio também apresenta toxicidade quando absorvido oralmente. O mercúrio induz à reações de hipersensibilidade, como dermatites de contato. A inalação do vapor de mercúrio pode causar contrações, disfunção renal, distúrbios do sistema nervoso central e periférico e morte (RAIS: Mercury).

Uma das mais importantes fontes poluidoras de mercúrio é o processo para produção de gás cloro e hidróxido de sódio, onde 0,1 a 0,2 Kg de mercúrio é jogado no ambiente a cada 1.000 Kg de cloro produzido. O mercúrio é usado como catalisador na produção de certos plásticos, cujos líquidos de descarga podem causar severa poluição ambiental. A metilação do mercúrio, formando o

CH_3Hg^+ , é uma forma muito volátil e lipofílica e pode acumular-se na cadeia alimentar dos peixes causando perigo aos seres humanos que os ingerem. Outra fonte de mercúrio que contamina rios e lagos é o leite da polpa de papel. Até recentemente os alquil-Hg eram usados para proteção de sementes contra os fungos, resultando em maior produtividade em países tecnologicamente desenvolvidos. Seu uso foi proibido devido a toxicidade causada a humanos e à vida selvagem. Outra fonte moderna de mercúrio são as pequenas baterias usadas em câmeras, aparelhos de audição e outros (Alloway e Ayres, 1993; Roeva, et al., 1994).

3.4.4.8. Prata

A prata é um metal relativamente raro em termos de ocorrência natural na crosta terrestre. É encontrada na maioria dos tecidos com funções fisiológicas. É largamente utilizado na indústria fotográfica e eletrônica, dentre outras de menor quantidade. Ele é introduzido no ambiente pelos efluentes das indústrias citadas. A forma iônica Ag^+ é a mais tóxica, mas devido sua alta reatividade, sua concentração é relativamente baixa, mesmo em ambientes aquáticos poluídos. Esta forma química da prata é associada à uma grande variedade de ligantes, como os sulfitos, tiosulfato, cloretos e carbono orgânico dissolvido, o que a torna menos disponível. A complexação diminui largamente a toxicidade da prata .

Há poucos dados sobre a toxicidade crônica da prata em peixes de água doce e praticamente nenhuma em peixes de água salgada. A contaminação pela prata pode ocorrer por inalação, através da pele ou via oral. A exposição prolongada ao pó ou fumos de prata podem causar impregnação nos olhos, boca, garganta, órgãos internos e pele. Isto ocorre lentamente, desenvolvendo-se ao longo dos anos. Porém este efeito é irreversível . A exposição prolongada à prata pode também causar disfunção renal. A ingestão acidental de prata em grandes quantidades pode provocar contrações abdominais, dores abdominais, diarreia, convulsão e morte (RAIS: Silver).

3.4.4.9. Cromo

O cromo não ocorre na natureza na forma elementar. Ele apresenta-se em jazidas sob a forma combinada, (FeOCr_2O_3). É um micronutriente essencial no metabolismo da glicose e do colesterol de animais e do homem. A poluição de solos ocorre como resultado dos dejetos de cromato, tais como os de curtumes ou eletropinturas. Diferente de outros metais pesados o cromo pode apresentar-se na forma trivalente ou hexavalente, esta última mais fitotóxica. Devido as condições redox dos solos, o cromo em geral está sob a forma menos tóxica, Cr(III). Mesmo em solos mais aerados é difícil encontrar a valência (VI) pois a matéria orgânica em geral faz a redução. Em algumas rochas a concentração de cromo pode ser muito elevada, e não é considerada poluída mas sim enriquecida naturalmente ou geoquimicamente.

O cromo é pouco absorvido, porém a absorção do Cr(VI) é mais rápida. Em animais o cromo localiza-se nos pulmões, fígado, rins e glóbulos vermelhos do sangue. Estudos indicam que o Cr(VI) é muito mais tóxico que o Cr(III), e a sua toxicidade torna-se ainda mais grave por via oral. Compostos de cromo induzem ao desenvolvimento de má-formação e aborto. Há indícios de formação de carcinomas de faringe e gastrointestinais pela inalação de compostos de cromo. O cromo foi classificado como carcinogênico para peixes (Alloway e Ayres, 1993; RAIS: Chromium).

3.5. Revisão da Metodologia

3.5.1. Considerações sobre Amostragem

Métodos para coletar sedimentos de fundo e suspensos foram descritos por Mudroch e Macknight, 1994 in Mudroch e Azcue 1996. Uma vez coletada a amostra, o sedimento deve ser inspecionado visualmente antes de ser processado. Informações com relação à cor, textura, estrutura e odor devem ser registrados. Descrições de amostras devem incluir medidas de unidades de espessura, consistência do material, observações estruturais, estimativa do tamanho da partícula e a presença de matéria orgânica, conchas ou outros tipos de fragmentos e também ser fotografada (Mudroch e Azcue, 1996). Eles sugerem também que em alguns estudos a estrutura interna deve ser radiografada. Estas são técnicas não destrutivas que são comumente usadas em estudos estratigráficos.

Uma vez descritas, as amostras devem ser preservadas para análise. As amostras ou sub-amostras devem ser armazenadas em embalagens, bem fechadas, isentas de ar e estocadas a 4°C. Sempre que possível em sala com controle de umidade. Estocagem nestas temperaturas previnem a degradação microbiológica ou oxidação. Apesar destes sedimentos poderem ficar estocados sem mudança de suas propriedades físicas, as amostras devem ser analisadas o mais rápido possível. Para informações detalhadas quanto à preservação, processamento, e estocagem de sedimentos consultar Mudroch e Azcue, 1996.

3.5.2. Propriedades das Amostras

Densidade, conteúdo de água, e porosidade são propriedades físicas importantes dos sedimentos. As propriedades físicas das amostras de

sedimentos são interdependentes do seu estado de consolidação. Em consolidações normais de sedimentos, a densidade cresce com a profundidade, enquanto a porosidade e o teor de água diminuem.

As formas básicas contidas na água constituem a base das propriedades geotécnicas, ou Limite de Atterberg (Whalley, 1981 in Mudroch e Azcue, 1996). A estimativa do teor de água do sedimento é necessária para a determinação da concentração de contaminantes da matéria seca. A determinação do teor de água é usada para outros fins, tais como: calcular o “limite crítico” entre as áreas de erosão e transporte em lagos. Teor de água acima de 50% podem ser usados para delinear estas zonas. Kemp e Thomas, 1976 in Mudroch e Azcue, 1996, observaram que a cor e a consistência dos sedimentos de lagos refletiam seu teor de água e potencial de oxidação-redução. O teor de água decresce mais de 90% em peso da interface sedimento-água para 50-60% a 1m de profundidade, indicando aumento na compactação. Adicionalmente eles observaram que o conteúdo de água também variava com o tamanho da partícula em sedimentos contendo menores teores de água.

3.5.2.1. Teor de Umidade

O teor de umidade é a relação do peso da água em relação peso de um certo volume do sedimento, expresso em percentagem (Whalley, 1981; Gardner, 1986 in Mudroch e Azcue, 1996).

Boyce, 1973 e 1976 in Mudroch e Azcue, 1996 faz a distinção entre o teor de água de sedimentos úmidos como razão de peso de água e o peso do sedimento úmido e o teor seco, que é a razão entre o peso da água e peso do sedimento seco. O teor de água é útil quando a concentração a ser determinada é dada com base no sedimento seco, mesmo se determinada em amostras de sedimentos úmidos. Se o teor de água e a densidade são

conhecidos, a porosidade da amostra pode ser calculada. O teor de água em peso pode ser convertido a volume de água uma vez conhecida sua densidade. Pode obter-se o teor de água por método direto ou indireto. O método direto inclui determinação da quantidade de água removida por evaporação, lixiviação ou reação química (Gardner, 1986 in Mudroch e Azcue, 1996). O método indireto inclui medidas de propriedades físico-químicas do material usando uma variedade de instrumentos e investigações (explorações).

Apesar de existirem inúmeros métodos diretos para determinação do teor de água, a gravimetria com secagem em forno convencional ou microondas, é o método padrão mais comum. Um problema, segundo Gardner, 1986, é a definição do que seja "estado seco". Os sedimentos contêm partículas inorgânicas coloidais e não coloidais, matéria orgânica, água, substâncias dissolvidas outras substâncias voláteis. Secagem, usualmente pelo aquecimento a uma temperatura de 105 °C, tirará não só a água livre e a absorvida, como também alguns óxidos e decompõe a matéria orgânica. A perda de compostos de maior ou menor volatilidade que a água pode interferir na determinação (Mudroch e Azcue, 1996).

Tanto o método com forno convencional como o por microondas podem ser usados para secagem de amostras. Gardner, 1986 in Mudroch e Azcue, 1996 reportou que deve ser difícil obter precisão e reprodutibilidade por microondas por causa do potencial de oxidação da matéria orgânica. Ryley, 1969 in Mudroch e Azcue, 1996 aponta pequena diferença entre os dois tipos de fornos. Uma das vantagens dos fornos de microondas é que as amostras permanecem frias e podem ser tocadas. Métodos padrões para fornos convencionais e por microondas são dados pela ASTM.

Para determinar o teor de água, o sedimento é colocado em um recipiente de vidro ou metal, pré-pesado e com tampa. O recipiente é colocado no forno, sem tampa para secagem a 105 °C até peso constante. Isto pode levar 2 a 3 dias, dependendo do volume da amostra, do número de amostras no forno e do

tipo de forno. A amostra é retirada, tampada transferida para o dessecador para resfriar durante 2 a 3 horas. A amostra e o recipiente são repesados e o teor de água calculado.

3.5.2.2. Matéria Orgânica e a Superfície do Mineral

Segundo Hering in Huang et al., 1995, muitos processos geoquímicos importantes ocorrem na interface mineral-água. O ferro e o alumínio são mobilizados em solos pela dissolução de óxidos e silicatos minerais ou pela camada de óxidos amorfos que recobre os solos minerais. Quando os óxidos existentes no solos ou nos sedimentos se dissolvem, as substâncias adsorvidas na sua superfície podem ser liberadas para a solução. Por exemplo, os fosfatos podem aparecer na interface sedimento-água devido a dissolução redutora de óxidos de ferro em sedimentos anóxicos. A dissolução de óxido de alumínio é favorecida e incrementada na presença de pH baixos e também pela presença de ligantes orgânicos. A dissolução de óxidos, em especial os de ferro e manganês, também é facilitada pela presença de matéria orgânica.

A correlação entre metais dissolvidos e a matéria orgânica ou algum componente orgânico, tais como os ácidos fúlvicos e húmicos, sugerem que a matéria orgânica facilita a solubilização bem como o transporte de íons metálicos em solos. A complexação de metais por compostos orgânicos nos solos, vem reforçar a importância do papel da matéria orgânica dissolvida na mobilização de metais. Entretanto, não é possível generalizar os efeitos da matéria orgânica dissolvida na mobilização de metais, uma vez que suas estruturas e propriedades são muito heterogêneas. Estudos laboratoriais da dissolução de óxidos na presença de ligantes orgânicos mostraram que a dissolução pode ser incrementada pela interação da superfície-matéria orgânica. A comparação dos resultados encontrados em laboratório podem ser correlacionados com o sistema natural, sugerindo que ácidos orgânicos de baixo peso molecular, mesmo não sendo o principal constituinte da matéria

orgânica dissolvida do solo, podem entretanto contribuir significativamente para o efeito geral da matéria orgânica dissolvida e na mobilização do metal nos solos.

Devido a coordenação dos metais ser insaturada, o metal central do óxido na superfície do mineral interage fortemente com água. Desta forma, o óxido da superfície pode ser caracterizado como um oxiácido polimérico, e a adsorção de prótons ou íons hidroxilas pode ser interpretada como reações ácido base.

Pelo modelo de complexação da superfície, a sua carga é derivada da reação com as espécies carregadas, tais como as prótonadas ou desprotonadas, como por exemplo os grupos hidroxilas. Muitos solos minerais apresentam estruturas carregadas permanentes, as quais são provenientes de substituições isomórficas. A carga da superfície tem influência sobre a estabilidade das partículas coloidais, as quais ficam desestabilizadas quando sua carga torna-se nula.

A associação de compostos orgânicos com a camada de óxidos da superfície pode ser favorecida pela interação matéria orgânica-superfície, desfavorecida pela interação matéria orgânica-solvente ou favorecida secundariamente pelas interações hidrofóbicas das moléculas orgânicas adsorvidas ou a coadsorção de metais. A interação matéria orgânica-superfície inclui tanto interações químicas, as quais podem ser específicas, como a complexação da superfície, ou as não específicas, como as forças de van der Waals, ou as interações eletrostáticas. A contribuição destas forças para a associação matéria orgânica-superfície é variável e depende das características físico-químicas do adsorvente e da superfície, do pH e da força iônica.

3.5.2.3. Influência do Tamanho dos Grãos

Metais não estão homogeneamente distribuídos sobre todas as frações de

tamanhos de grãos, e grandes diferenças na concentração total do metal são observadas em amostras de sedimentos de uma mesma localidade. Na granulometria, a fração de grãos mais finos, constituída de argila mineral, apresenta conteúdo metálico relativamente alto. No lodo e na areia fina a concentração de metal geralmente decresce, pois esta fração está composta por quartzo, com baixo teor de metal. Nos sedimentos grossos a presença de minerais pesados pode causar a elevação da porção do metal (Salomons e Förstner, 1994).

Os sedimentos são classificados de acordo com o tamanho de suas partículas. Wentworth, 1922, in Mudroch e Azcue, 1996 estabeleceu três grandes classes de tamanhos de sedimentos: (1) cascalho (gravel) com tamanho de partículas entre 4096 e 2,38 mm (=8 mesh), (2) areias (sand) cujo tamanho das partículas estão entre 2,00 mm (=10 mesh) e 0,074 mm (=200 mesh; e (3) lodos/argilas (mud/clay) partículas de tamanho entre 0,0625 mm (=230 mesh) e 0,00006 mm.

Para determinação de metais, uma separação da fração menor que 0,63 μm é recomendada por Förstner e Salomons, 1984, pelas seguintes razões: (1) traços de metais têm sido encontrados principalmente em partículas de argilas e lodos; (2) esta é a fração mais próxima e equivalente do material carregado em suspensão (o modo mais importante de transporte de sedimento); (3) a peneiração não altera a concentração do metal, particularmente quando água do mesmo sistema é usada; (4) inúmeros estudos têm comprovado que o desempenho da fração menor que 63 μm permite uma melhor comparação dos resultados.

A concentração de metais em sedimentos não é distribuída homoganeamente, mesmo se considerarmos uma mesma amostra. Um dos fatores que influenciam a heterogeneidade dessa distribuição é o tamanho do grão. Numa distribuição granulométrica, a fração mais fina, constituída principalmente por argilas, apresenta valores mais altos para metais traço. Óxidos de ferro,

substâncias húmicas e compostos fosfatados apresentam preferência em ligar-se à fração mais fina de sedimento (Salomons e Förstner, 1984).

A separação granulométrica tem como objetivo minimizar a fração do sedimento que é quimicamente inerte, como grãos de quartzo grosseiros, feldspatos e carbonatos; aumentando a fração rica em hidratos, sulfetos e matéria orgânica, que apresentam formas químicas mais reativas de metais possibilitando o trabalho com poucas amostras de cada localidade.

Este ajuste da granulometria não consiste num processo de normalização, no sentido de identificar-se a fração natural do contaminante no sedimento, mas sim de minimizar o efeito de diluição pela areia, tornando assim os sedimentos com granulometria diferente comparáveis. Na ausência de parâmetros de normalização, a exclusão de sedimentos arenosos diminui a variância dentro de um grupo de valores para uma determinada amostra. Como os elementos traço tendem a ser adsorvido na superfície das partículas, suas concentrações crescem com o decréscimo do tamanho da partícula (Daskalakis e O'Connor, 1995).

Diversos estudos recomendam o uso da fração menor que $63 \mu\text{m}$, pois metais traço tem sido encontrados principalmente nas frações silte – argila dos sedimentos. Essa fração compreende material similar ao carregado em suspensão pelos cursos de água, que é o meio mais importante de transporte de sedimentos. A peneiração não altera a concentração metálica do sedimento. A fração mais móvel dos metais presentes no material particulado é responsável pelos efeitos ambientais desses elementos. Essa fração pode ser introduzida pelas atividades humanas e se liga aos sedimentos, através de processos de adsorção, precipitação e co-precipitação (Salomons e Förstner 1984).

3.5.3. Métodos de Abertura para Amostras de Sedimentos

Os sedimentos e solos são formados por argilas, carbonatos minerais, óxidos e matéria orgânica. De uma forma geral os metais traço estão ligados por mecanismos de adsorção, como a complexação orgânica, adsorção específica, precipitação e troca iônica. Para a determinação exata de elementos traço usando um dos métodos mais comuns de análise, a espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) ou forno de grafite (GFAAS), espectrômetro de massa acoplado a fonte de plasma induzido (ICP-MS) ou espectrômetro de emissão atômica acoplado a fonte de plasma induzido (ICP-AES), é geralmente necessário transformar as amostras sólidas em solução. Para isto é preciso que a amostra passe por uma digestão com ácidos minerais (Florian et al., 1998).

A eficiência da extração depende também de alguns parâmetros como: volume dos reagentes e da amostra, distribuição do tamanho dos grãos força dos ácidos, tempo de contato entre a amostra e o ácido.

As vantagens da digestão ácida em relação a fusão incluem: a matéria orgânica é facilmente volatilizada por oxidação a CO_2 , não há adição de sais externos à solução do analito, os ácidos podem ser purificados, o silício pode ser volatilizado com HF, quando for o caso, e os procedimentos são aplicáveis à produção em larga escala. Ácidos com grande poder de oxidação são HNO_3 , HClO_4 e H_2SO_4 . Os ácidos HCl , HF, HBr , H_3PO_4 , HClO_4 (diluído) e H_2SO_4 (diluído) possuem menor poder de oxidação. Atualmente são empregadas a água régia e qualquer combinação de HF- HClO_4 - HNO_3 - HCl . Há uma tendência do emprego de HNO_3 - HClO_4 , para a decomposição da matéria orgânica e dos sulfetos, por ser mais simples e menos perigoso que com água régia. Mas sempre deve ser levado em consideração os propósitos da investigação. Os procedimentos por oxidação enérgica são preferíveis por serem mais rigorosos e consumirem menos tempo que os métodos com HF, quando os elementos de interesse como Cu, Pb, Zn, Cd, Co e Ni estão adsorvidos em minerais ou em

fases prontas para a solubilização, como por exemplo os ácidos húmicos ou fúlvicos ou nos óxidos de ferro e manganês do que em estruturas de silício, que são mais resistentes (Muldroch e Azcue, 1996).

Para proceder a determinação de metais presentes em sedimentos por métodos espectroscópicos necessita-se primeiramente que estes metais sejam solubilizados. Os métodos de extração têm sido amplamente discutidos e utilizados e envolvem a fusão ou a dissolução ácida.

Na química analítica clássica, na geoquímica e na análise de solos são utilizados largamente cinco ácidos minerais: clorídrico, nítrico, sulfúrico, perclórico e fluorídrico. Para a extração simultânea de um grande número de metais o ácido sulfúrico apresenta desvantagens pela formação de alguns sulfatos insolúveis. O ácido fluorídrico tem a propriedade de dissolver a sílica, e por esta razão é empregado juntamente com o ácido nítrico, ou clorídrico ou perclórico para decomposição total dos silicatos. O ácido nítrico tem sido empregado separadamente ou em conjunto, tanto com o clorídrico quanto com o perclórico. Estes métodos são bons extratores de metais mas não dissolvem completamente os silicatos. Eles destroem toda a matéria orgânica, dissolvem todos os precipitados, adsorvem os metais e disponibilizam certa quantidade de metais da estrutura do silicato. Dependendo da força e do tipo de mistura dos ácidos, a matriz geológica pode ser atacada (Agemian e Chau, 1976).

Como o objetivo do presente trabalho é a extração simultânea de metais de sedimentos aquáticos para determinar a concentração de metais não-residuais, os métodos que empregam agentes extratores mais fracos são os mais indicados. Estes métodos são rápidos e empregam técnicas simples e de baixa periculosidade. Entende-se por metais não residuais os carbonatos, as fases orgânica e sulfídrica, e ainda os óxidos e hidróxidos de manganês e ferro.

Haig e Chau, 1976 demonstraram que para os metais cádmio, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco os resultados empregando ácido nítrico destilado a frio

e água régia, a quente, foram bastante semelhantes. A lixiviação com estes ácidos proporciona somente a extração parcial. As extrações a frio foram desenvolvidas e são indicadas para a maioria dos propósitos, com exceção para determinação do tipo de rocha do sedimento.

Maio, 1977 comparou a performance de seis diferentes métodos de lixiviação ácida. Os resultados demonstraram que o emprego de HCL 0,3 mol/L necessita de um menor número de etapas e produz os resultados com mesma eficiência de extração com o mínimo de destruição da estrutura.

Na química analítica ambiental a lixiviação ácida tem se tornado um procedimento comum para extração de metais de várias matrizes de amostras. Os métodos de lixiviação empregando HNO₃ e HCl+HNO₃ não extraem as quantidades totais de metais do material geológico, por que os métodos via úmida, excluindo o HF, não atacam a matriz de aluminossilicato. Entretanto, para um grande número de estudos ambientais de extração, a determinação das concentrações totais dos elementos, não fornece informações relevantes quanto a mobilidade dos metais pesados tóxicos e sua biodisponibilidade. Os processos de lixiviação são mais rápidos e fáceis de serem desenvolvidos e evitam a manipulação de soluções perigosas como o HF. Adicionalmente, o HF acata o vidro o que pode adulterar os resultados analíticos, e além disso remoção do HF através da complexação com H₃BO₃ requer alguns procedimentos adicionais (Florian et al, 1998).

Como o objetivo do trabalho era analisar somente a fração de metal biodisponível, complexado com a matéria orgânica ou com os óxidos de ferro e manganês, optou-se pelo emprego de um ácido oxidante moderado, o HNO₃, bidestilado e diluído. Outra razão é que quando ácido nítrico, somente a concentração de nitrogênio aumenta no plasma. Uma vez que o nitrogênio está sempre presente no plasma, oriundo do ar atmosférico dissolvido na solução ou dispersos nos capilares, e conseqüentemente é carregado para o plasma através do orifício de entrada. Por causa da alta energia de ionização do

nitrogênio, 14,53 eV, ele dá pequenos picos do íon positivo. Assim o ácido nítrico é sem dúvida, o melhor ácido para se empregar na abertura das amostras, quando o método analítico empregado é o ICP-MS (Vandecasteele, 1997)

3.5.4. Considerações Gerais sobre os Métodos de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X

3.5.4.1. Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia de fluorescência de raios-x tem sido usada como técnica analítica desde 1922, para a determinação de uma grande variedade de concentração de metais, a qual pode variar entre elemento traço (ng L^{-1}) até composição 100% peso/peso.

Na fluorescência de raios-x, cuja fonte é um tubo de Coolidge, a amostra é irradiada provocando emissões de raios-x característica de cada elemento presente na amostra. Uma porção da radiação fluorescente penetra no espectrômetro em direção à superfície do cristal analisador, através de um colimador primário, o qual consiste em uma série de placas metálicas paralelas muito próximas. Assim a divergência dos raios que alcançam o cristal é suficientemente reduzida. O cristal dispersa cada raia individual segundo um ângulo específico. A radiação dispersa, antes de alcançar o detetor passa por um colimador secundário, particularmente útil para ângulos muito pequenos do goniômetro, com vistas a evitar que a radiação não refletida pelo cristal alcance o detetor. A potência é medida com um contador Geiger (Skoog, 1992).

Segundo Settle, 1997, a fluorescência de raios-x é um método espectroscópico atômico baseado na detecção de raios-x emitida por átomos excitados. Fundamentalmente o instrumento trabalha com dois tipos de processo. O

primeiro passo é iniciado com a remoção de um elétron de uma camada mais interna do átomo. O espaço vazio deixado pelo elétron é preenchido por outro elétron de uma camada mais externa. O segundo passo, consiste na transição do elétron presente num orbital da uma camada mais externa para um outro orbital da camada mais interna. Esta transição é acompanhada por emissão de raios-x. Os fótons fluorescentes são características de cada elemento, e é igual a diferença de energia existente entre dois níveis em questão. Tendo em vista que a diferença de energia é sempre a mesma para um determinado nível, o elemento pode ser identificado pela mensuração da energia do fóton emitida. A intensidade dos fótons emitidos determina a concentração do elemento. O processo de emissão é similar a qualquer outra técnica de fluorescência, porém é restrita a região do espectro eletromagnético de raios-x, a qual está entre 11 e 0,1 nm.

As letras dos níveis energéticos K, L ou M são usadas para determinar o tipo de fluorescência de raios-x que é provocada pela transição. Por exemplo, quando um elétron do nível inicial K é arrancado e é preenchido por um elétron do nível mais externo, L, isto resulta numa emissão do tipo K_{α} . Assim pode-se ter várias possibilidade de linhas de raios-x, as quais dependem da posição do elétron da camada interior, conforme é mostrado na Figura 2.

O método da fluorescência de raios-x é indicado para a determinação de um grande número de elementos em um grande número de amostras, sejam elas naturais ou produtos manufaturados.

A exatidão e a precisão do método, a qual depende em parte da natureza dos componentes da amostra, são inigualáveis quando os padrões e as matrizes do material desconhecido coincidem plenamente. Por esta razão a fluorescência por raios-x é tão utilizada para monitorar a composição do produto, quando é necessário assegurar especificações com tolerâncias muito rigorosos. Outra razão pela qual é um método largamente utilizado é pela facilidade e simplicidade necessária ao preparo das amostras.

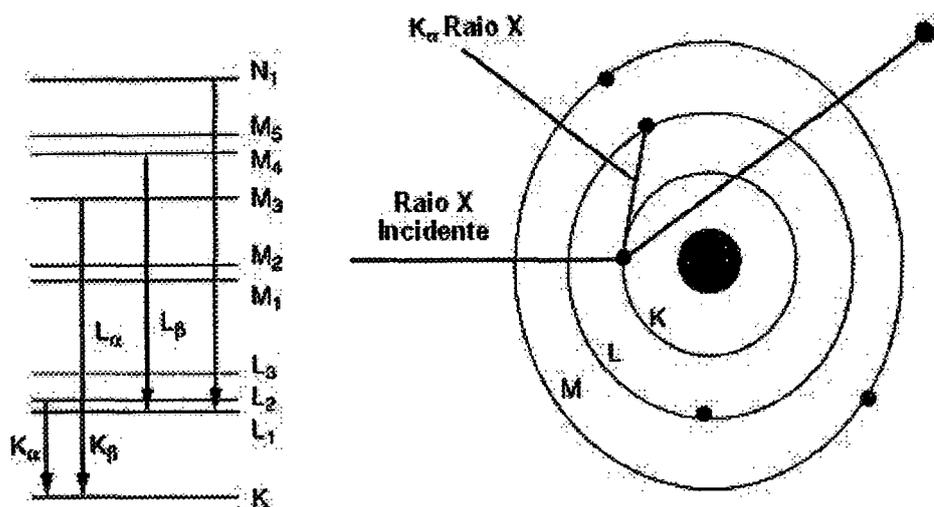


Figura 2: Transições eletrônicas entre níveis energéticos na fluorescência de raios-x

Fonte: Settle, 1997

Usando-se a fluorescência de raios-x por dispersão é possível conhecer a composição elementar de uma amostra em um curto espaço de tempo. Todos os elementos, de sódio a urânio, podem ser determinados simultaneamente. A análise e identificação é feita com auxílio de tabelas as quais fornecem as raias de emissão de cada elemento.

A análise semiquantitativa é igualmente possível usando-se a fluorescência de raios-x de comprimento de onda disperso, desde que se conheça o analito. Ela é dada pela altura dos picos e pela interpretação dos valores da potência da raia as quais são características em termos da quantidade e da proporção do elemento na amostra. Uma série de transformações, equações e algoritmos tem sido desenvolvidos para determinar-se a composição elementar sem a utilização de padrões. A determinação quantitativa também é possível, bastando para tal a utilização de padrões externos para a calibração e posterior comparação dos resultados da amostra desconhecida.

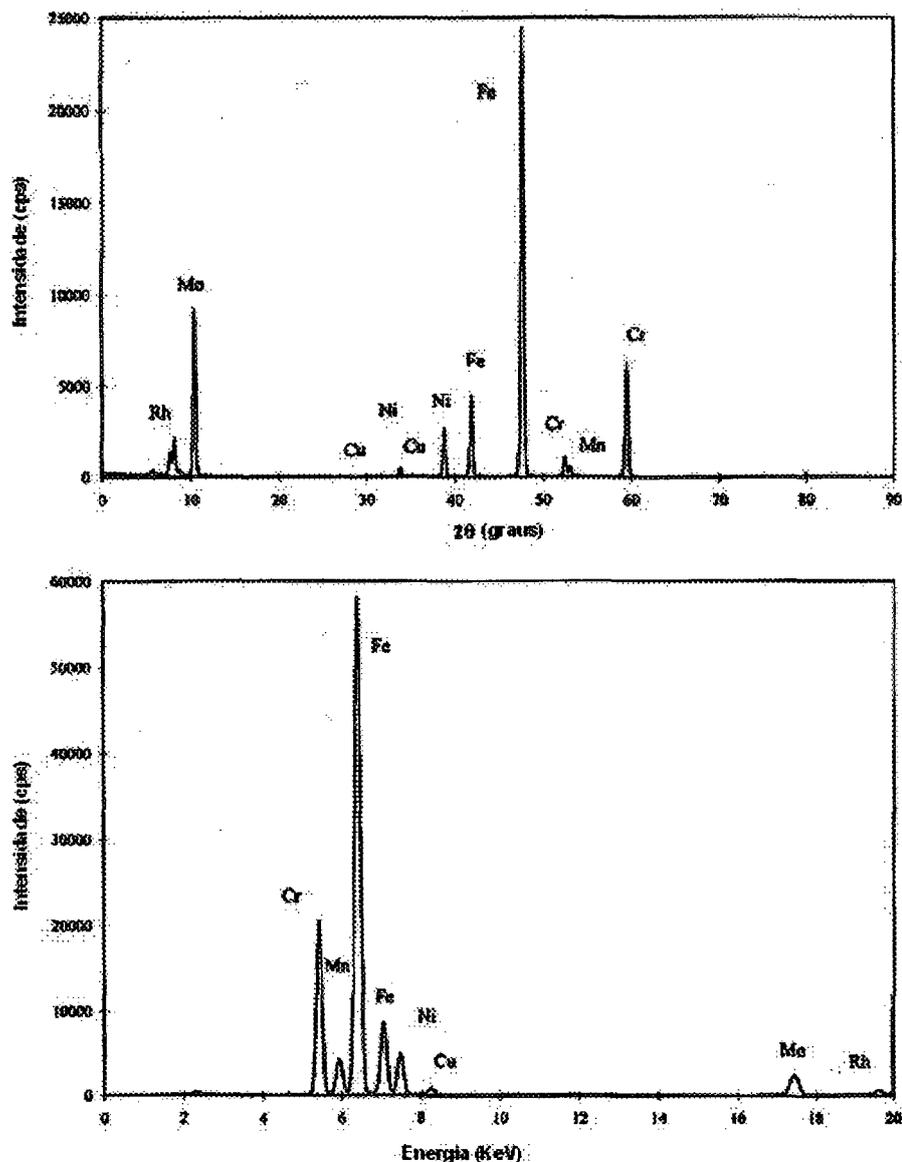


Figura 3: Difratogramas da análise de um aço por fluorescência de raios-X.

Fonte: Settle, 1997

As principais usos da fluorescência de raios-x são: identificação qualitativa e quantitativa da composição de amostras sólida e líquidas, determinação de enxofre em óleo diesel, controle da concentração de aditivos em óleos lubrificantes, controle de produção de aços e cimentos, determinação de contaminação superficial na produção de semi-condutores, suporte na exploração geológica e mineralógica, determinação da composição de ligas metálicas, aplicações forenses na avaliação de evidências, monitoramento da

composição e espessura da camada de cobertura em indústrias produtoras de papel e metais. A Figura 3 mostra o difratograma da análise de um aço, onde foi empregado o método da fluorescência de raios-x por comprimento de onda disperso.

Um fator limitante para o emprego da fluorescência é que a composição elementar só pode ser realizada para átomos com número atômico maior que 19. A detecção de elementos leves, número atômico menor que 11, só é possível em amostras sólidas. Matrizes interferentes podem mascarar ou limitar a determinação de alguns elementos. Padrões para análises quantitativas nem sempre combinam com a matriz desconhecida.

A precisão dos dados obtidos depende do preparo da amostra e da identidade do padrão com a matriz desconhecida. A sensibilidade e o limite de detecção variam com o elemento e com a matriz da amostra. Em geral o limite de detecção é em partes por milhão para aços, solos, produtos derivados de petróleo e material geológico.

3.5.4.2. Difração de Raios-X

Em 1895 Röntgen descobriu os raios-x, os quais são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda de 1Å . Em 1912, Max von Laue examinou a tese de Paul Ewald, o qual propunha a modelagem de um cristal como sendo um osciloscópio de retículo periódico, cujo espaço era da ordem de 1Å . Caso o modelo de Ewald estivesse correto, Laue raciocinou que os cristais deveriam ter comportamento tridimensional ao serem submetidos a difração de raios-x. A hipótese transformou-se em experimento um ano depois. A técnica de filmes para difração de raios-x foi desenvolvida independentemente entre 1915 e 1917 por Peter Debye e Paul Scherrer na Alemanha, enquanto simultaneamente era também desenvolvida por Albert Hull, nos Estados Unidos. Os raios-x com detectores de contagem apareceram nos anos 40, nos

modelos criados por William Parrish. Os modelos de cristal simples apareceram na metade da década de 50 com projeto de Thomas Furnas e David Harker (Settle, 1997).

A difração de raios-x é uma técnica versátil para o exame de sólidos cristalinos, para materiais tais como cerâmicas, eletrônicos, geológicos, orgânicos, polímeros e metais. A estrutura destes materiais pode ser do tipo cristalina, múltiplas camadas de filmes, películas e fibras ou com formas irregulares. Difrátômetros de raios-x possuem duas classes: as de cristal simples e as de força, sendo que a primeira é mais usual para a determinação de estruturas moleculares de novos materiais. O difratômetro de força é usado rotineiramente para identificação de fases e análise quantitativa de fases, embora possa ser configurado para muitas outras aplicações.

O método da difração de raios-x consiste na interpretação de diagramas obtidos de espécies cristalinas. Estes diagramas são resultados da forma cristalina e do espaço reticular, servindo portanto para definir a estrutura cristalina e identificar a espécie cristalina. Basicamente consiste em um feixe de um tubo de Coolidge filtrado, de forma a emitir uma radiação monocromática. A radiação é colimada quando da passagem por um tubo estreito, os quais fornecem diagramas de difração nítidos. A identificação das amostras é feita com base no diagrama de difração e depende da posição das raias e de suas intensidades. A maneira mais simples de identificar-se uma substância cristalina é comparar o diagrama de difração de uma amostra desconhecida com o de uma substância cristalina padrão, as quais são fornecidas pela ASTM. No caso da amostra conter dois ou mais compostos cristalinos, a identificação fica bem, mais complicada (Skoog, 1992).

A equação de operação da difração de raios-x foi desenvolvida por Bragg, como descrita abaixo.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Onde “n” é a ordem da reflexão e assume os valores 1, 2, ..., λ é o comprimento de onda, “d” é a distância entre as camadas paralelas dos planos do cristal e θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano do cristal, conhecido como ângulo de Bragg. Quando o comprimento da passagem de um cristal ($2d \sin \theta$) é um comprimento de onda múltiplo, ocorrem interferências construtivas e uma difração intensa é obtida. Em geral “d” é função dos parâmetros do retículo cristalino e os ângulos definem a célula unitária e os índices de Miller determinando a reflexão específica. Assim é a geometria do retículo cristalino que determina a posição dos picos na difração de raios-X. Em geral quanto mais simétrico for o material, menor será o número de picos. A intensidade associada a estes picos são determinadas pelo tipo e pelo arranjo dos átomos no retículo cristalino.

As radiações usadas na medida de uma difração típica contém vários comprimentos de onda, a saber, $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e K_{β} , os quais são características do material, como ser observado na Tabela 3.

Tabela 3: Comprimentos de onda (Å) e filtros K_{β} para anodos comuns.

Anodo	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	K_{β} filtro
Cromo	2.28970	2.29361	2.08487	Vanádio
Cobalto	1.78897	1.79285	1.62079	Ferro
Cobre	1.54056	1.54439	1.39222	Níquel
Molibdênio	0.70930	0.71359	0.63229	Zircônio

Fonte: Settle, 1997.

Quanto menor o comprimento de onda, mais energético e penetrante é a radiação. Radiações com comprimentos de onda maiores tendem a aumentar a largura do pico da difração, o qual pode ocasionar problemas de sobreposição ou nuâncias de pequenos devido ao ruído. A escolha da radiação depende das características das amostras (Settle, 1997).

Para a análise as amostras podem ser sólidos cristalinos finamente pulverizados (<200mesh), cristais, lascas ou fibras. A quantidade de amostra requerida depende do tipo de sólido. Se cristais, uma porção não fracionada entre 0,1 e 0,5 mm de largura é suficiente. Quando a amostra é pulverizada algumas poucas miligramas são suficiente, ou mesmo frações de miligramas caso o tempo de análise não seja fator limitante. A análise pode ser realizada em um intervalo entre poucos minutos até dias, dependendo da configuração do instrumento, das propriedades das amostras e do tipo da análise. Análises quantitativas necessitam de mais tempo de forma a satisfazer a precisão estatística. O limite de detecção, na prática, varia com o sistema sob investigação. A princípio o fator limitante é o tempo disponível de análise. Análises quantitativas de amostras pulverizadas com teores menores de 1% , a exatidão e alta precisão são conseguidas com condições favoráveis e o uso de padrões apropriados. Alta reprodutibilidade é conseguida através de métodos padronizados, apesar de muitos não apresentarem exatidão superior a ± 5 a 20% (Settle, 1997).

3.5.5. Considerações sobre o Método Analítico Utilizado – ICP- MS

Os métodos de fonte de plasma induzido, ICP, se baseiam no princípio de que através de um espaço apropriado em uma chama de plasma de argônio, as linhas de emissão atômica e iônica de um analito podem ser medidas por baixas intensidades de emissão. A alta temperatura, 8.000 a 10.000 Kelvin, assegura a eficiência da atomização diminuindo as interferências químicas. Os instrumentos de fonte de plasma induzido acoplados a espectrômetro de emissão atômica, ICP-AES, foram pela primeira vez utilizados em laboratórios de análises geológicas no final dos anos 70. O método de fonte de plasma induzido acoplado ao espectrômetro de massa, ICP-MS, surgiu simultaneamente em Iowa, Estados Unidos e na Inglaterra, sendo que os dois grupos de pesquisa publicaram seus resultados conjuntamente. O ICP-MS foi desenvolvido a partir do trabalho inicial de Gray, em 1975, quando ele

demonstrou que era possível obter bons limites de detecção e a fração de abundância isotópica quando uma solução é submetida a uma fonte de plasma, a pressão atmosférica, onde os íons formados são capturados por um espectrômetro de massa. Na fonte de plasma ocorrem muitas interferências, e para os elementos com energia de ionização abaixo de 9 eV, o campo iônico é baixo, o que seria um inconveniente na fonte de plasma induzido. Pesquisas para verificar as potencialidades do ICP-MS iniciaram-se em 1975 com Houk e seus colaboradores, os quais em 1980 publicaram a descrição completa do funcionamento do aparelho, o qual é muito parecido com os aparelhos comercializados atualmente (Jarvis e Jarvis, 1992; Vandecasteele, 1997.; Skoog e Leary, 1992; Settle, 1997).

O princípio do ICP-MS está baseado na ionização do gás argônio, formando o chamado plasma. O plasma é uma mistura gasosa contendo uma concentração relativamente alta de cátions e elétrons, onde os íons argônio e os elétrons são as principais espécies condutoras, embora os cátions do analito também contribuam (Skoog e Leary, 1992; Vandecasteele, 1997). A ionização do gás argônio dá-se a uma energia de 15,8 eV, oriunda de uma fonte externa, a qual é suficientemente elevada para ionizar a maioria dos elementos. Somente o flúor, o hélio e o neônio possuem energia de ionização superiores.

Três são as fontes aplicadas de energia empregadas. A primeira é a que emprega a fonte elétrica, capaz de manter a corrente de muitos ampères entre os eletrodos imersos no plasma de argônios outros dois tipos são fontes geradoras de altas freqüências, sendo uma de radio e a outra de micro-ondas. No ICP, as fontes de arco e *spark* atingem temperaturas elevadíssimas (10.000 K) a qual é suficiente para quebrar todas as ligações químicas de uma amostra e produzir íons monoatômicos independentes. Por esta razão a técnica possui alta sensibilidade, com quatro ou mais unidades de grandeza linear e interferência espectral menor que as técnicas de emissão espectral (Skoog e Leary, 1992; Settle, 1997).

A Figura 4 apresenta o diagrama do funcionamento do ICP-MS. A grande diferença entre o ICP-AES e o ICP-MS é que neste último a tocha é montada horizontalmente.

A amostra é introduzida no plasma sob a forma de aerossol. A introdução da amostra pode ocorrer de várias formas, sendo a pneumática a mais acessível em termos de custos-benefício. Amostras em solução são aspiradas por um nebulizador, transformando-as em minúsculas gotas usando um fluxo de gás argônio, a uma velocidade de aproximadamente 1 litro por minuto. A amostra sob forma de aerossol é geralmente passada por uma câmara para remoção das gotículas maiores (> 10 nm) e melhoria da homogeneização. Neste processo somente 2% da solução amostra é aspirado. Quando da passagem do aerossol pelo plasma, este é vaporizado, atomizado e ionizado. Desta forma a amostra é carregada no plasma quente até o topo dos tubos, pelo argônio, até o tubo central de quartzo, onde a temperatura é efetivamente elevada. Após passar por esta região, os íons são retirados do plasma através de um orifício de 1 mm de diâmetro e transferidos para um espectrômetro de massa quadrupolo. Um sistema de lentes eletrônicas é usado para localizar a partícula ionizada antes de entrar no filtro de massa, que tem a função de concentrar as espécies.

O gerador de radio frequência é a fonte de energia para manter o estado excitado, cuja frequência fica entre 27,5 e 40 MHz, o qual fica em compartimento diatérmico de modo a não interferir nas rádios comerciais. O plasma é gerado por radio frequência que induz um campo magnético a uma bobina de cobre a qual circunda o topo da tocha de vidro. A tocha, contendo gás argônio, em geral consiste em três tubos concêntricos, feitos de quartzo. Ela é desenhada para suportar e manter estável plasma no topo, enquanto a amostra está sendo injetada na região central. É por esta razão que o equipamento é denominado plasma induzido.

A tocha comumente possui três entradas de gás, sendo que o fluxo principal, denominado de plasma ou de gás refrigerante, é introduzido tangencialmente na parte superior da tocha, com fluxo entre 10 e 18 litros por minuto. A segunda entrada de gás é denominada gás auxiliar, e é introduzido um pouco abaixo do primeiro. Em geral não é utilizado para análises rotineiras de amostras aquosas, mas que pode ser usada para controle de fluxo, com velocidade de 0 a 1,5 litros por minuto. A terceira entrada de gás, denominada gás de amostra, passa por um nebulizador de fluxo entre 0,7 e 1 litro por minuto, arrastando a amostra sob forma de aerossol para o plasma. O controle de fluxo de gás de amostra é muito importante, pois tem influência na sensibilidade absoluta e relativa de muitos analitos.

Três tipos de nebulizadores são empregados: concêntrico, fluxo cruzado e Babington. O mais comum deles é o concêntrico, denominado Meinhard, por ter sido por ele desenhado. A amostra é introduzida em um fino capilar posicionado lateralmente. O argônio é injetado por um braço lateral com fluxo de 10 a 20 micrômetros o qual envolve o capilar da amostra. A amostra é introduzida no capilar central, através de uma bomba peristáltica, para aumentar a precisão. A fim de diminuir a quantidade de vapor de água no plasma, a câmara de spray é termostatizada com um banho circulante a 0 °C. Os nebulizadores de Meinhard dão grande reprodutibilidade e ótima performance para a análise de soluções aquosas (Vadecastele, 1997; Settle, 1997).

Quando o aerossol entra no plasma, o solvente é vaporizado. Assim que a amostra deixa o plasma as espécies excitadas são resfriadas, o que faz com poucos átomos poliatômicos existam na câmara de resfriamento. A recombinação pode ocorrer após a saída do plasma e então formar íons poliatômicos antes da amostra atingir o detetor.

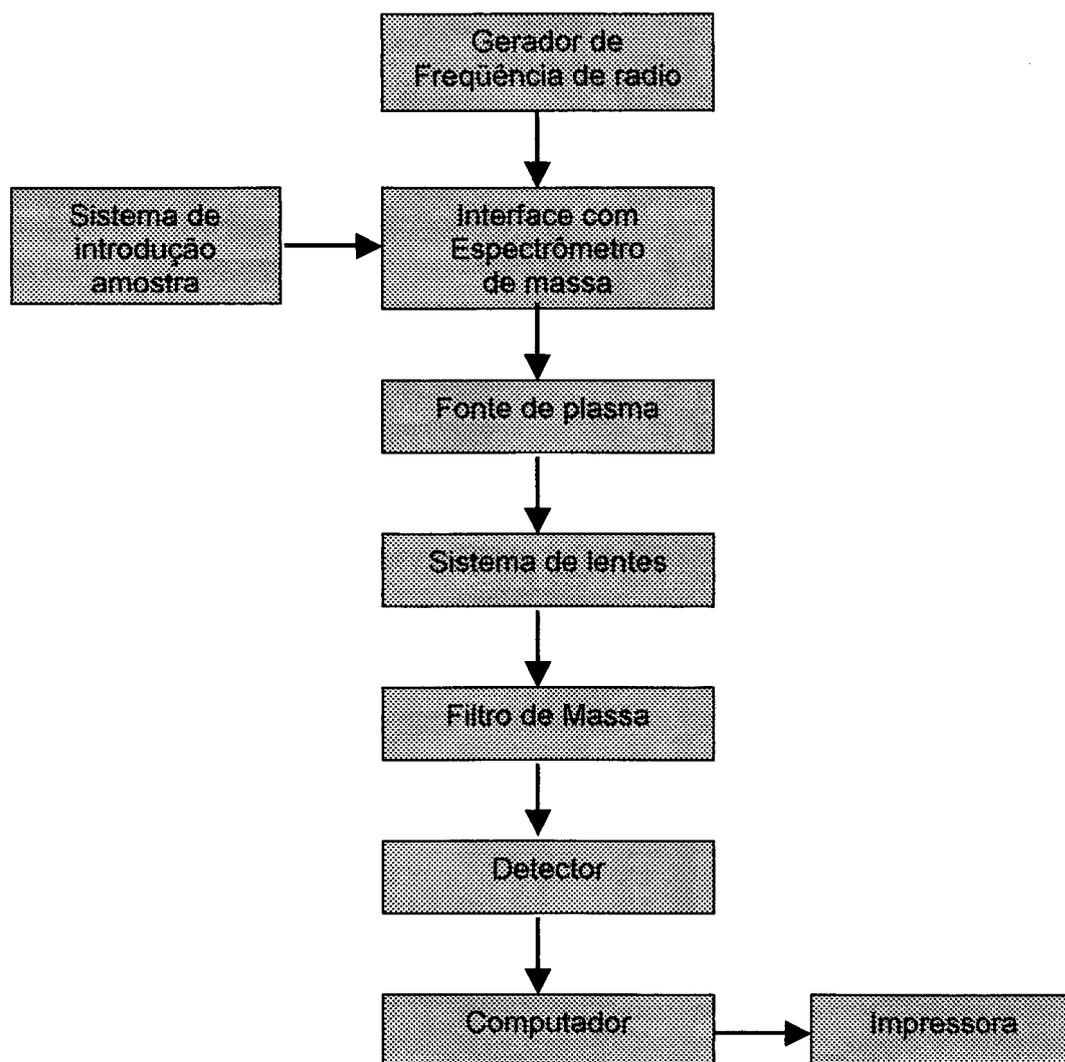


Figura 4: Diagrama de funcionamento de um ICP-MS.

Fonte: Settle, 1997.

É possível eliminar os óxidos interferentes, usando um atomizador eletrotérmico para vaporizar a amostra, tendo como vantagem adicional a redução da quantidade de solvente e todas as espécies do analito alcançam o plasma. Isto por sua vez elimina a fonte de óxidos e hidratos interferentes, aumentando a eficiência do transporte da amostra. A desvantagem é que a solução seja homogênea e o analito pode condensar antes de atingir o plasma e formar carbeto diminuindo a sensibilidade (Settle, 1997; Skoog e Leary, 1992; Jarvis e Jarvis, 1992).

A amostra passa do plasma para o espectômetro de massa através de dois orifícios concêntricos. O primeiro é denominado de orifício de amostra, com 1mm de diâmetro o qual é resfriado por fluxo de água ou outro fluido. O segundo orifício, denominado *skimmer* possui uma forma mais cônica e diâmetro levemente menor que o primeiro e fica localizado dentro do disco de Mach do orifício de amostra. Quando a amostra entra no orifício, um potencial negativo é aplicado para capturar os cátions para o sistema de lentes, o qual foca o íon antes de sua passagem através do filtro de massa, que é um quadrupolo com resolução de 1 Dalton. Este é um componente que melhora a sensibilidade da massa, que faz uma concentração do analito. Após os cátions são passados pelo detetor, que é canal um multiplicador de elétrons. Os resultados das análises podem ser acumulados em um *scanner* contínuo ou em forma de picos do tipo *hopping*. O primeiro necessita de uma resolução excelente para evitar a interferência de picos adjacentes, mas é muito preciso na correlação detectada pelo massa e a performance do quadrupolo. Os resultados acumulados por picos de *hopping* dão ótima reprodutibilidade da posição do massa e necessita resolução moderada. Na prática, ambas as técnicas fornecem sensibilidade e precisão adequadas.

A análise qualitativa do ICP pode ter problemas e limitações da interferência de gases da atmosfera, das espécies provenientes do solvente e a formação de íons poliatômicos. Diferente do ICP-AES, cada elemento exibe pelo menos um isótopo livre de interferências isobáricas de espécies monoatômicas, embora espécies poliatômicas e de dupla carga sejam detectadas. A intensidade destes interferentes dependem da matriz, daí o cuidado necessário na interpretação dos espectros de massa. Uma ferramenta útil para diagnóstico dos elementos com mais de um isótopo é a razão de abundância isotópica. A probabilidade de ocorrerem interferências na mesma razão é estatisticamente nula. Assim a identificação de um isótopo de um analito em uma amostra complexa coincidir com a do componente da solução padrão, há grande probabilidade do analito realmente estar presente na amostra. A determinação quantitativa pode ser obtida de duas formas. A primeira e mais comum é a

coleta de dados de todos os isótopos identificados pela técnica. A vantagem deste método é que se foram identificados espécies adicionais depois que os dados forem acumulados, pode obter-se as concentrações para estes elementos, sem prévia calibração. O segundo método é o que acumula dados de um único isótopo específico. A vantagem deste método é que ele possui maior sensibilidade e melhor precisão, pois o tempo dado para o rastreamento para a coleta de dados do analito é maior. A desvantagem é que nenhum dado de isótopo adicional é medido (Settle, 1997; Jarvis e Jarvis, 1992; Vandecasteele, 1997).

Além das interferências já citadas, a precisão do método analítico pode ser comprometida na espectroscopia de plasma pelo efeito não espectroscópico da matriz. Esta é uma importante limitação do ICP-MS, a qual pode induzir cargas da intensidade do sinal do íon. Por esta razão que as soluções a serem analisadas não devem ter concentração superior a 10 g L^{-1} de sólido dissolvido. Soluções com concentração de 1 g L^{-1} raramente necessitam de correção. As características físicas da solução amostra podem afetar a eficiência do nebulizador, no tamanho e fracionamento, como também no transporte do aerossol. O mecanismo de como isso acontece ainda não é bem conhecido e apresenta diferentes versões entre os pesquisadores. O mais observável dos efeitos da matriz é o fechamento da entrada do cone de amostragem, quando a solução contendo alta concentração de sais de baixa volatilidade são medidos. O depósito de sal no orifício diminui o seu diâmetro, caindo a sensibilidade e gradualmente o sinal decresce em função do tempo. A introdução de elementos facilmente ionizáveis, tais como os alcalinos e alcalinos terrosos, para o plasma contribuem fortemente para a densidade eletrônica no plasma e desloca o equilíbrio de ionização de tal forma que os elementos do analito são ionizados em uma menor extensão. Outra explicação para o efeito da matriz está baseado no efeito espacial da carga, que ocorre depois da extração da partícula do plasma. Devido ao sistema de lentes eletrostáticas, somente íons positivos são transmitidos para o espectrômetro, de forma que a partícula iônica deixando rapidamente o *skimmer* cônico com alta densidade de íons

positivos. Na ausência destes íons da matriz só há os íons Ar^{1+} e O^{1+} . Os íons positivos da matriz repelem os íons do analito, e por causa do aumento do espaço da partícula carregada ele é pouco focalizado pelas lentes eletrostatizadas e passa com maior dificuldade em torno do fóton e da abertura do sistema de lentes. Os íons mais leves do analito são mais fortemente prejudicados que os pesados e em geral são perdidos. Por outro lado elementos pesados na matriz possuem maior influência na repulsão dos íons do analito (Vandecasteele, 1997; Jarvis e Jarvis, 1992).

Muitos são os procedimentos para corrigir os efeitos da matriz, tais como diluição, reconhecimento da matriz, uso de padrões internos, uso de padrões adicionais, separação e diluição de isótopos.

O limite de detecção do ICP é determinado pela calibração dos instrumento, usando-se soluções contendo o analito em concentração de 3 a 5 vezes a do limite de detecção teórico. De 5 a 10 determinações sucessivas devem ser executados e calculado o desvio padrão. O limite de detecção é obtido multiplicando-se o desvio padrão por três. O limite de detecção varia de elemento para elemento, dependendo da eficiência com que o plasma ioniza o elemento, a presença de interferentes poliatômicos e por último a eficiência de como os íons fluem até o detector do equipamento.

A maioria dos elementos possui limite de detecção menor que partes por bilhão, ppb, para espectrômetros de massa quadrupolo e que utiliza nebulizador pneumático e 60 segundos de tempo de integração.

As principais características positivas do ICP-MS são: 3 a 5 minutos para realizar análise de multielementos simultaneamente, limite de detecção muito baixo, entre 0,05 e 0,1 ng mL^{-1} , para a maioria dos elementos, curvas de calibração lineares com pelo menos 6 ordens de magnitude, passível de eliminar aos interferentes, não necessita de coincidência entre o matriz e o padrão para que os resultados sejam precisos, precisão adequada (± 2 a 5 %),

reprodutibilidade e exatidão, capaz de detectar rotineiramente 65 elementos, possibilidade rápidas determinações da razão de abundância isotópica e excelente performance para elementos denominados difíceis. Alguns aspectos negativos são: precisão inadequada para os elementos presentes em grande quantidade no analito, tempo elevado para detecção de certos elementos, alto custo do equipamento e sua manutenção (Jarvis e Jarvis, 1992).

As aplicações mais usuais para o ICP-MS são: determinação de traços de impurezas em semi-condutores e em produtos de acabamento, determinação de ultra-traços de elementos em geoquímica, determinação da composição elementar de materiais desconhecidos, uso de traços de isótopos estáveis como alternativa de determinação de traços de radioisótopos, determinação de elementos traço em investigações ambientais e determinação de radionuclídeos (Settle, 1997).

Um analisador ideal de massa deve permitir a separação de íons com pequena diferença de massa e deixar passar um grande número de íons. Desta forma obtém-se alta sensibilidade. Apesar de existirem outros tipos, os analisadores mais conhecidos são os magnéticos e os quadrupolos. Basicamente os analisadores magnéticos os íons são acelerados por alta voltagem, passando por um campo magnético perpendicular a velocidade. O resultado é a separação dos íons de acordo com sua razão massa/carga. Todos os íons com a mesma relação massa/carga em cuja emissão são orientados em um pequeno ângulo são então dirigidos para um orifício de saída, indo parar no coletor de massa. Os analisadores do tipo quadrupolo consiste em eletrodos, com o formato de uma hipérbole ideal de comprimento infinito, posicionados nas quatro bordas de um quadrado. Os cilindros apostos são interconectados e os dois pares de cilindros em potenciais elétricos opostos. No quadrupolo assim formado, alguns dos íons, com uma dada relação massa/carga, seguem a passagem no comprimento do quadrupolo, e finalmente são detectados; outros chocam-se contra uma das quatro partes do quadrupolo (Vandecasteele, 1997).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Fluxograma dos Procedimentos

Os passos para realização deste trabalho seguiram o fluxograma (Figura 5) descrito abaixo:

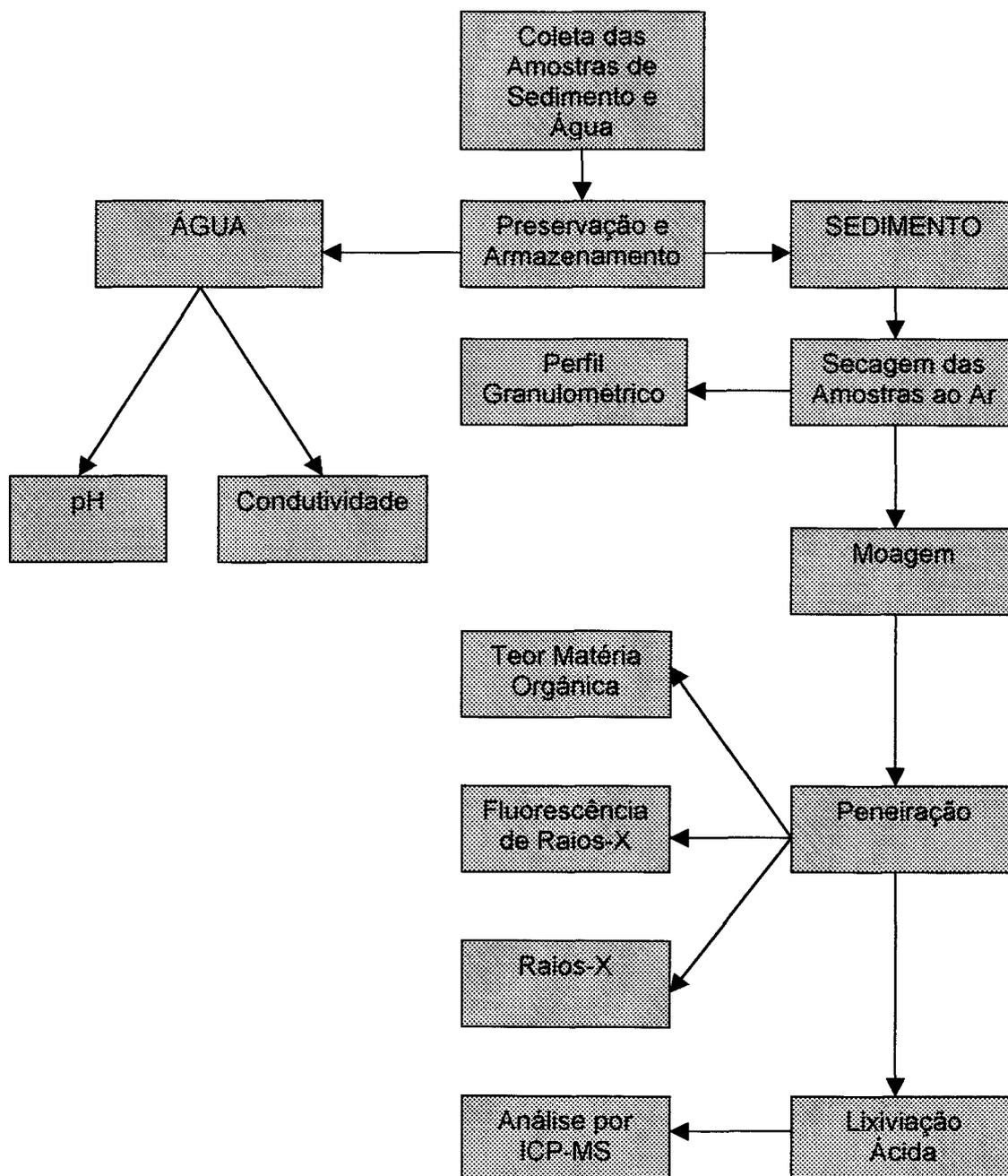


Figura 5 : Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho.

4.2. Localização da Área de Amostragem

A área de interesse, é formada pela bacia do rio Itajaí-Açu e seus afluentes. O rio Itajaí-Açu é formado pela confluência dos rios Itajaí do Oeste e Itajaí do Sul, localizada na cidade de Rio do Sul, como pode ser observado na Figura 6. Pelas suas características físicas e em função da posição geográfica, o rio Itajaí-Açu é dividido em três partes: o Alto Itajaí-Açu, o Médio Itajaí-Açu e o Baixo Itajaí-Açu.

O presente estudo focaliza-se em uma parte da bacia do Baixo Itajaí-Açu, mais especificamente a partir da região denominada Salto Weissbach, região limítrofe com o município de Indaial até o início da cidade de Gaspar, conforme mostra a Figura 7. Este é um trajeto onde o rio é menos sinuoso e apresenta declive pouco acentuado.

Contribuem para o aumento da vazão e da carga poluidora, os ribeirões da Fortaleza, Tigre, Velha e Garcia todos afluentes do rio Itajaí-Açu.

Os vários pontos de coleta foram designados por letras, de acordo com a letra inicial do nome do rio e por números. Adotou-se a numeração 1 para a nascente e 4 para jusante. Os pontos intermediários foram designados com os números 2 e 3. No caso do rio Itajaí-Açu, a numeração 1 a 3 segue no sentido da descida do rio (oeste para leste), conforme pode ser observado na Figura 7.

A bacia hidrográfica delimitada acima comporta grande atividade industrial, comercial e desenvolvimento populacional.

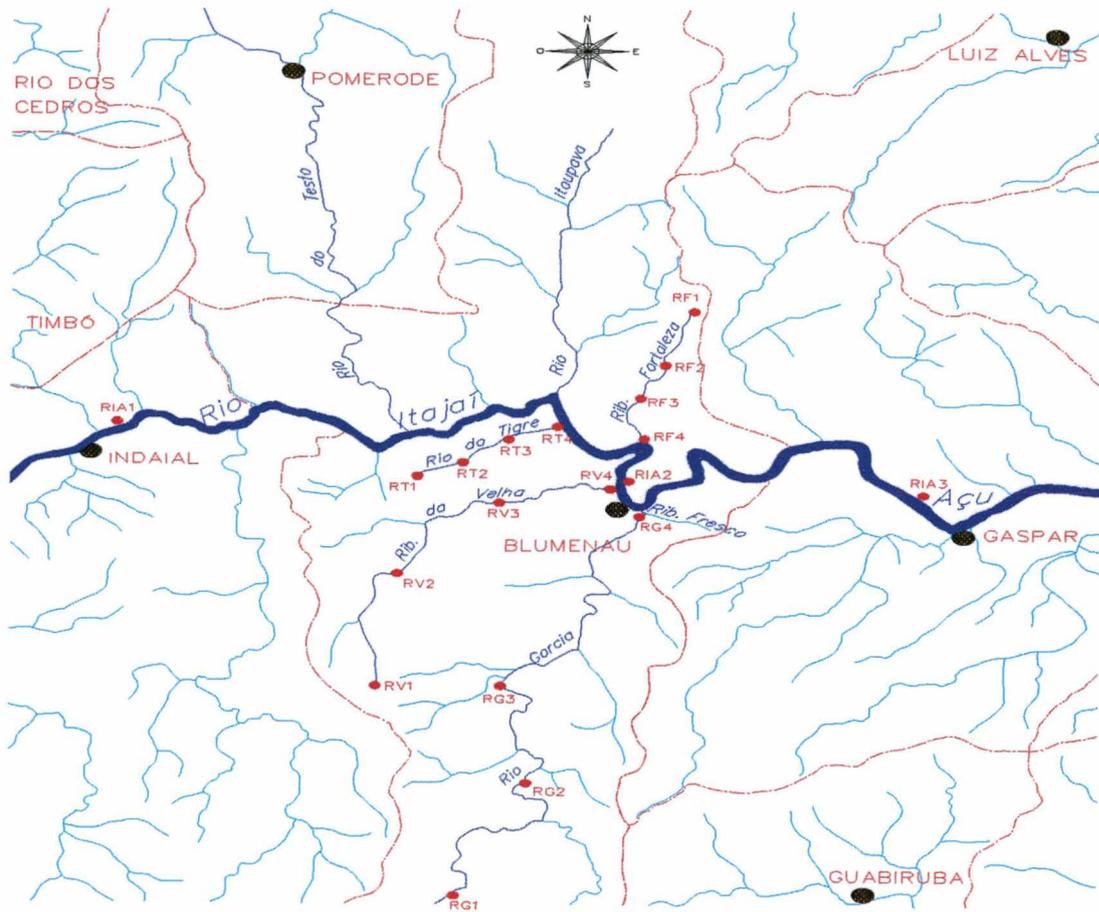


Figura 7: Mapa da localização dos pontos de coleta.

Fonte: IPA –FURB

4.3. Materiais, Equipamentos e Reagentes

4.3.1. Materiais

- sacos plástico (15x20) cm,
- retângulos de plástico (65x45cm),
- espátula de Teflon,
- cadinho,
- papel filtro Framex No. 393³ - Faixa Azul,
- frascos de polietileno,
- erlenmeyers com tampa,
- funis
- balões volumétricos (100mL, 500mL, 1000mL e 2000mL)

4.3.2. Equipamentos

- freezer,
- termômetro,
- pHmetro DIGIMED – Modelo DM2,
- condutivímetro DIGIMED – ANALION – Modelo C 708
- jogo de peneiras GRANUTEST (28, 35, 80, 100, 150 e 200 mesh),
- balança analítica, Modelo SARTORIUS – BP 221-S,
- moinho de bolas com agitador Modelo ENGRO TD101,
- agitador horizontal TECNAL – TE 420,
- estufa,
- forno mufla,
- chapa aquecedora,
- digestor de Teflon®
- espectrômetro de Massa com Fonte de Plasma Induzido (ICP-MS) Modelo ELAN 6000,
- fluorômetro de raios-x – Rigaku – Modelo XRF-220,

- difratômetro de raios-x – Rigaku – Modelo 330^a

4.3.3. Reagentes

- soluções padrões para calibração do pHmetro fornecidas pela DIGIMED (pH = 4,00; 7,00 e 14,00).
- soluções padrões para calibração para o condutivímetro de 1,412; 12,89; 111,9 e 146,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$
- solução de ácido nítrico 0,3 mol L⁻¹, preparada com 13,6 mL de HNO₃ (Cario Erba), bidestilado, diluído com água desionizada grau tipo “Milli-Q” até 1 litro de solução.
- solução de ácido nítrico 1%, obtida pela diluição do ácido concentrado (Cario Erba), bidestilado.
- ácido clorídrico concentrado (Carlo Erba), grau analítico.
- ácido nítrico concentrado (Cario Erba), grau analítico, bidestilado.
- ácido fluorídrico (Merk), ultra puro.
- solução estoque padrão – Geological Standards (adquirida de American Geological Society), contendo: Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ag, Cr, W, Ti, V, Au, Pt e Pd,
- material certificado – MAG1 –United States Geological Standards Survey e SMR 1944 – NIST.

4.4. Metodologia

A parte experimental teve início com a preparação do material para coleta e preservação das amostras. Para isso foram executados os procedimentos descritos a seguir.

4.4.1. Preparação do Material de Coleta e Estocagem das Amostras

Os sacos plásticos utilizados para armazenar as amostras, os retângulos de plásticos sobre os quais as amostras foram secas e os frascos de polietileno onde as amostras foram colocadas após o procedimento de abertura, foram mergulhados em solução de HNO_3 $0,1\text{mol L}^{-1}$ por, no mínimo, três dias. Depois todo o material foi enxaguado com água destilada, e desionizada grau tipo Milli-Q e seco ao ar.

A vidraria utilizada nas análises foram exaustivamente lavadas com solução diluída ácido nítrico posteriormente enxaguadas com água desionizada e destilada, do sistema Milli-Q.

4.4.2. Amostragem

4.4.2.1. Coleta de Sedimentos

As amostras de sedimentos de superfície foram coletadas na margem do leito de rio, com auxílio de uma espátula de Teflon. De cada ponto de amostragem foi coletado aproximadamente 1 Kg de sedimento. Para obtenção do sedimento, realizou-se uma raspagem de aproximadamente 1 cm de espessura, perfazendo mais ou menos 1 m^2 . Deixou-se escoar o excesso de água antes da transferência para o saco plástico. Retirou-se o ar de cada um

dos sacos de armazenamento, os quais estavam devidamente etiquetados. A seguir, as amostras foram preservadas à uma temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.2.2. Coleta de Água

As amostras de água foram coletadas no mesmo local onde foram coletadas as amostras de sedimento, sempre que possível a 30 cm de profundidade. A água assim coletada, foi armazenada em recipientes de polietileno, previamente lavados em ácido nítrico diluído e conservadas à temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, desde a coleta até a determinação do pH e da condutividade, realizadas em laboratório.

4.4.3. Secagem das Amostras de Sedimento

Para dar prosseguimento à parte experimental, as amostras foram retiradas do freezer e deixadas descongelar. Para o descongelamento foram necessárias cerca de 6 horas. Tomou-se o cuidado separar as embalagens, evitando-se a contaminação durante o descongelamento. Para isso as embalagens foram colocadas sobre uma grade de forma que o líquido oriundo do descongelamento de cada uma das amostras pingasse sobre uma pia.

Neste ponto as amostras foram divididas em duas partes, a primeira destinada à determinação do teor de umidade e a segunda e maior parte, à secagem.

Para a secagem, cada uma das amostras de sedimento foi espalhada sobre um retângulo de plástico de 65 x 45cm. As amostras foram deixadas secar ao ar, em ambiente desprovido de poeira e contaminação. De tempos em tempos as amostras foram agitadas e reviradas para melhor uniformização da secagem. O tempo necessário para secagem total variou entre 4 e 7 dias, dependendo do teor de umidade de cada uma.

Depois de secas, as amostras foram maceradas, para quebrar os agregados formados durante a secagem. Para a maceração, dobrou-se parte do plástico sobre ao sedimento seco e com as mãos fez-se pressão sobre o sedimento até que o mesmo esfarelasse. Cada uma das amostras foi dividida em duas partes. Uma das partes destinada a determinação do perfil granulométrico e a outra á moagem.

4.4.4. Determinação de Alguns Indicativos Físico-Químicos nas Amostras de Sedimento e de Água

4.4.4.1. Determinação do pH

Para determinação do pH das amostras de água recolhidas, utilizou-se um pHmetro da marca DIGIMED modelo DM2, devidamente calibrado para os pH 4,0 (quatro), 7,0 (sete) e 9,0 (nove), com soluções padrões Digimed.

4.4.4.2. Determinação da Condutividade

Para determinação da condutividade utilizou-se as mesmas amostras de água usadas na determinação do pH. As medidas foram executadas com um condutímetro marca DIGIMED/ANALION modelo C-708, devidamente calibrado com padrões de 1,412; 12,89; 111,9 e 146,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

4.4.4.3. Determinação do Teor de Matéria Orgânica das Amostras de Sedimento

Pesou-se 1 g de sedimento seco em estufa a 105 °C e até peso constante, moído e passados em peneira de malha de 200 mesh, de cada uma das

amostras, em cadinho de porcelana previamente tarados. Calcinou-se as amostras a 550 °C durante 3 horas. O peso perdido assumiu-se ser o teor de matéria orgânica (Phuong, 1997).

4.4.4.4. Determinação da Granulometria das Amostras de Sedimento

Selecionou-se 7 peneiras, da marca Granutest, para determinação da granulometria das amostras. O sistema de peneiras foi montado com a seguinte seqüência de malhas: a primeira, superior, de malha de 28 mesh (0,59 mm), seguida das de 35 mesh (0,42 mm), 48 mesh (0,297 mm), 80 mesh (0,177 mm), 100 mesh (0,149 mm), 150 mesh (0,105 mm) , e a última de 200 mesh (0,074 mm).

Verteu-se sobre a primeira peneira, uma porção de amostra de sedimento seco ao ar, com aproximada de 100 g de amostra. Agitou-se todo o conjunto de peneiras por aproximadamente 5 minutos. Procedeu-se a pesagem, em balança semi-analítica, de cada uma das frações peneiradas, o que resultou em 8 diferentes granulometrias para cada amostra.

Para a remoção de todo o material sólido retido na malha das peneiras, passou-se um escova de aço muito fina, nas malhas mais finas. A limpeza final de cada uma das peneiras, para reutilização, foi feita passando inicialmente papel toalha nas paredes interna e externa e em seguida ar comprimido.

4.5. Moagem das Amostras de Sedimento

Uma certa quantidade amostra seca foi transferida para um moinho de bolas, contendo 5 bolas de cerâmica, o qual foi fechado e colocado em um agitador do marca Engro, modelo TD101. O tempo de moagem foi de 60 minutos. Após este tempo, as amostras foram transferidas para uma peneira de malha de 200

mesh. O sedimento peneirado foi transferido para um saco plástico, devidamente etiquetado, estando assim pronto para a digestão ácida.

4.6. Reconhecimento das Amostras de Sedimentos

Com a finalidade de fazer o reconhecimento das amostras, estas foram submetidas a análise de Fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X., equipamentos disponíveis no Departamento de Geologia da Fundação Universidade Federal de Ouro Preto, Para isto, as amostras moídas e peneiradas em malhas de 200 mesh foram submetidas a Fluorescência de Raios-X (Rigaku – Modelo XRF 220) com o objetivo de uma análise qualitativa relativamente a composição de metais. O resultado das análises identificou nas amostras a ocorrência dos seguintes metais: Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ag, Cr, Fe, Mn e Al, os quais forneceram linhas K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β} mais significativas.

Com a finalidade de reconhecer a matriz geológica das amostras, estas foram submetidas a Difração de Raios-X (Rigaku – Modelo 330). Pelas análise dos resultados e dos perfis dos difratogramas, concluiu-se que a matriz geológica é constituída, na sua essência, de muscovita, $(K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4)$. Com estes mesmos difratogramas foi possível verificar a existência de estruturas primárias de óxidos e carbonatos de metais adsorvidos na superfície, que por sua vez constituem exatamente a fração lixiviável.

Com estas informações e em conformidade com os objetivos do trabalho, optou-se pela determinação quantitativa dos seguintes metais pesados: Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ag e Cr. Os metais Fe e Mn, apesar de serem metais pesados, não foram escolhidos pois sabidamente encontram-se em abundância, oriundos do processo de lixiviação de rochas, o que tornaria muito difícil a determinação de fontes antrópicas para ambos. O Al não foi analisado pois não se trata de metal pesado, muito embora também apresente toxicidade.

4.7. Abertura das Amostras

4.7.1. Do Material de Referência Certificado

Foram utilizados dois tipos de material de referência certificado. O primeiro deles, um sedimento marinho, MAG-1, de procedência do *United States Geological Survey*. O outro, o *Standard Reference Material-1944*, do *New York/New Jersey Waterway Sediment*, adquirido do NIST.

De cada uma das amostras de material referência certificado foi pesada, em balança analítica, $200 \text{ mg} \pm 0,1 \text{ mg}$ e colocada em um digestor de Teflon® contendo 6 mL HCl, 2 mL de HNO_3 , ambos concentrados e ultrapuros, e 1 mL de HF ultrapuro. O sistema foi aquecido, em chapa aquecedora, por cerca de 1 hora. Em seguida, o digestor foi aberto e continuou-se a aquecer o sistema, brandamente até a secura. Após isto o conteúdo seco foi diluído com HNO_3 1%, completando-se o volume até 100 mL. A solução assim obtida foi submetida a análise quantitativa pelo ICP-MS.

4.7.2. De Sedimento

Para a solubilização dos metais contidos nas amostras de sedimentos procedeu-se a lixiviação ácida. Pesou-se, em balança analítica, cerca de $1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$ do sedimento, moído e peneirado a 200 mesh. De cada amostra foram feitas três replicatas. Ao erlenmeyer contendo o sedimento pesado foi adicionado 30 mL de solução de HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida os frascos foram fechados e colocados em um agitador horizontal, modelo TECNAL – TE 420, por 1 hora a uma rotação de 85 rpm e a temperatura aproximada de 29°C . Em seguida a solução foi filtrada em papel Framex nº 389³- Faixa Azul. O resíduo foi lavado com água destilada e desionizada grau tipo Milli-Q. O filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100,0 mL. O volume da solução

filtrada foi completado com água até 100,0 mL. Após este tratamento, as soluções foram transferidas para frascos de polietileno, previamente lavados conforme já descrito anteriormente, etiquetadas e reservadas.

4.8. Calibração do ICP-MS com Soluções Padrões Externas

Para a calibração do ICP-MS, foram utilizadas soluções estoque contendo $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ dos analitos, em meio HNO_3 1%, as quais foram preparadas a partir do padrão *Geological Standards da American Geological Society*, produto de alta pureza. A partir desta solução foi preparada uma solução estoque multielementar, igualmente em HNO_3 1%, contendo concentração de 200 ng mL^{-1} dos metais Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ag e Cr, de interesse do trabalho, dentre outros. A partir desta solução estoque multielementar, no momento do seu uso, diferentes diluições foram feitas, contendo os analitos na faixa entre $0,05$ a $1,0 \text{ ng mL}^{-1}$. Todas as diluições foram efetuadas com solução de HNO_3 1%. Assim obteve-se a calibração externa para todos analitos utilizados. A água utilizada foi a destilada e desionizada do sistema Milli-Q da Micropore (resistividade $18\text{M}\Omega$).

4.9. Preparo da Solução do Branco

Colocou-se em um balão volumétrico 30,0 mL de HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, os quais foram completados até o volume de 100 mL com água destilada e desionizada grau Milli-Q. Esta solução assim preparada, em três replicatas, foi analisada pelo ICP-MS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise dos Indicativos Físico-Químicos

Os valores de pH e condutividade medidos nas amostras recolhidas nos pontos de coleta são mostrados na Tabela 4. Esta tabela também contém os valores do teor da matéria orgânica encontrada.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos de cada ponto de coleta.

PONTOS DE COLETA	pH	CONDUTIVIDADE (mS cm ⁻¹)	MAT. ORGÂNICA (%)
	±0,01*	±0,01*	±0,1mg*
RV1(1)	7,68	0,50	5,41
RV2(2)	7,52	0,06	4,48
RV3(3)	7,95	0,48	2,51
RV4(4)	6,87	0,39	6,84
RG1(5)	7,24	0,04	11,93
RG2(6)	6,80	0,08	9,23
RG3(7)	7,65	0,19	8,45
RG4(8)	6,92	0,08	10,41
RF1(9)	7,50	0,50	2,42
RF2(10)	6,90	0,41	5,92
RF3(11)	7,10	0,32	7,90
RF4(12)	6,60	0,38	5,05
RT1(13)	7,59	0,24	3,02
RT2(14)	6,90	0,47	9,68
RT3(15)	7,41	0,34	2,98
RT4(16)	7,50	0,37	7,77
RIA1(17)	7,52	0,05	2,22
RIA2(18)	7,47	0,06	4,21
RIA3(19)	6,36	0,06	4,55

* sensibilidade do instrumento de medição.

Conforme pode ser observado na Figura 8, verificou-se que o valor mais baixo de pH ocorreu no ponto RIA3(19), cujo valor foi 6,36, enquanto que o mais elevado foi 7,95, ocorrido no ponto RV3(3). Águas de Classe 2, segundo o CONAMA, podem ter o pH entre 6,0 e 9,0. Todos os valores medidos encontram-se dentro da faixa de aceitabilidade. Pode-se notar uma diminuição do pH das águas do rio Itajaí-Açu, no ponto RIA3(19) e na maioria dos pontos localizados na jusante. Tudo leva a acreditar que as descargas dos diversos tipos de efluentes, lançadas nestes rios, estejam contribuindo para este aumento da acidez.

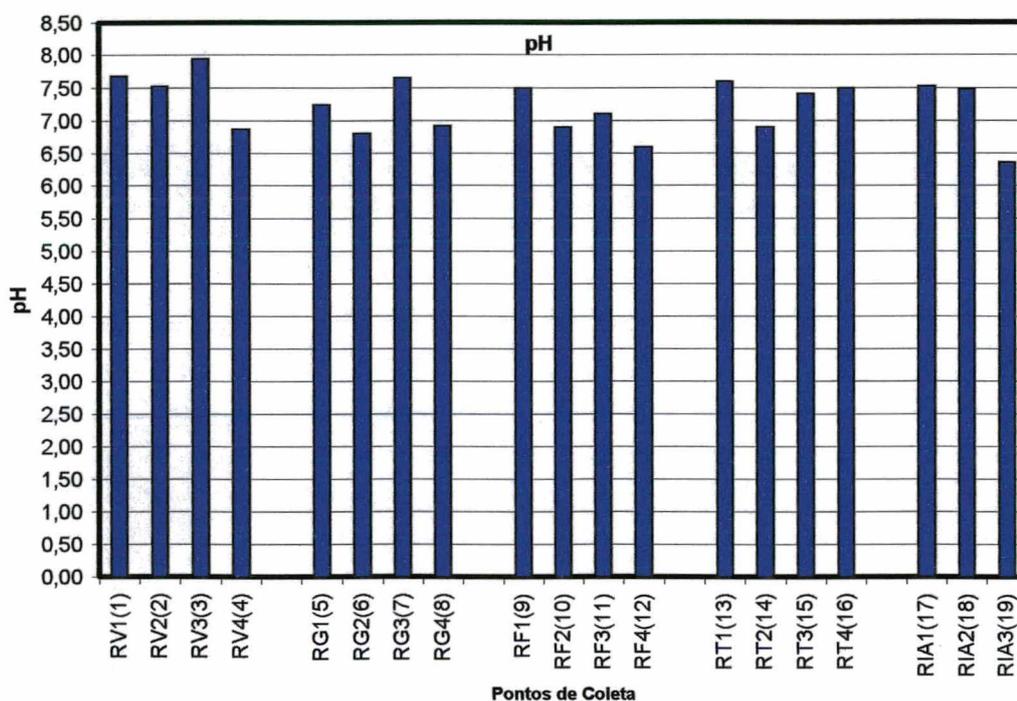


Figura 8: Valores de pH nos pontos de coleta.

A condutividade elétrica permite avaliar a salinidade da água. Uma condutividade elevada é indício de um pH anormal e salinidade alta. Um guia para a qualidade da água tratada deve basear-se numa condutividade entre 50 e 400 $\mu\text{S cm}^{-1}$, tendo nesta faixa excelente qualidade. Entre 400 e 750 $\mu\text{S cm}^{-1}$, a água tem uma qualidade boa e finalmente entre 750 e 1500 $\mu\text{S cm}^{-1}$

qualidade mediana, embora ainda utilizável. Águas com condutividade acima de $1500 \mu\text{S cm}^{-1}$ terão mineralização excessiva (Assoc. Wanadoo).

Para efeitos comparativos, na Tabela 5 são fornecidos os valores da condutividade de alguns rios.

Tabela 5: Valores de condutividade.

Tipo de água/solução	Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
Ribeirão Lavapés (Botucatu-SP) *	138
Rio Capivara (Botucatu-SP) *	44,3
Rio Negro (Amazonas) **	58

Fontes: * Valente et al, 1997; ** Rocha et al, 1999;

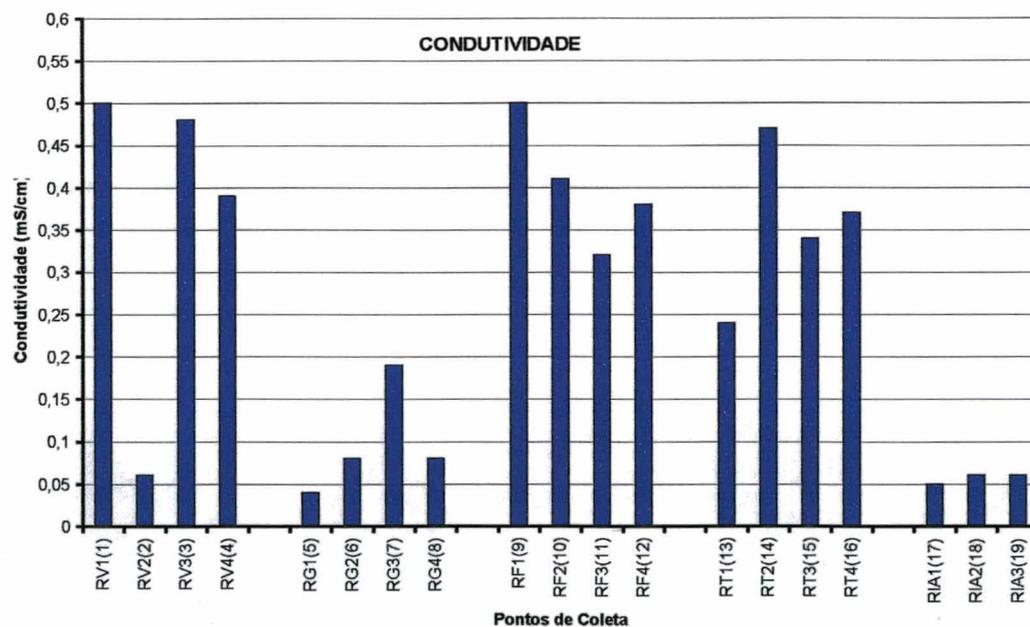


Figura 9: Valores da condutividade, em mS cm^{-1} , nos pontos de coleta.

A condutividade (Figura 9) medida ficou entre $0,04$ e $0,50 \text{ mS cm}^{-1}$, correspondente aos pontos RG1(5) e RF1(9), respectivamente. O CONAMA não estabelece parâmetros para a condutividade. Os valores para o rio Itajaí-

Açu mostram-se relativamente baixos. Isto pode ser devido ao efeito da diluição, uma vez que a vazão deste rio, comparativamente com os seus afluentes é muito maior.

Sabe-se que o tratamento convencional não interfere significativamente na condutividade. No tratamento convencional não são retirados das águas de captação os sais dos íons de metais dos grupos alcalino e alcalino terrosos. Segundo Onsager, in Skoog, 1992, estes metais apresentam estrutura primária de hidratação menor, dados comprovados por difração de neutrons, e, portanto uma maior condutância, visto que apresentam maior mobilidade. Assim depreende-se que quanto mais próxima da excelência estiver a água de captação com relação à condutividade, melhor a qualidade da água tratada.

Os resultados obtidos para a granulometria, utilizando-se um conjunto de sete peneiras constam da Tabela 6. Os valores são dados em percentagem, utilizando-se o sedimento seco. Nos ribeirões da Velha e Tigre, as maiores percentagens foram encontradas para a granulometria 28 mesh, para todos os pontos de amostragem, o mesmo ocorrendo com o ribeirão da Fortaleza no ponto de amostragem RF4(12). Já para o ribeirão Garcia, a maior fração granulométrica registrada foi em 80 mesh, com exceção do ponto de amostragem RG4(8), que teve o maior teor para a fração 48 mesh.

Segundo a literatura, os metais estão adsorvidos, na maioria das vezes, na fração maior que 200 mesh. De uma maneira geral esta fração mostrou-se baixa. Os pontos em que a percentagem da fração maior que 200 mesh foi mais elevada foram: RV4(4), RF1(9) e RF3(11). As demais amostras apresentaram uma variação entre 0,18 e 4,95 %, para este perfil granulométrico. Contrariamente ao esperado, a concentração dos metais investigados nestes três pontos específicos não foram as mais elevadas. Em termos gerais, o ribeirão do Tigre, apresentou aproximadamente 59% das suas partículas com a maior granulometria (28 mesh) e também apresentou as maiores concentrações de metais.

Tabela 6: Perfil granulométrico das amostras de sedimento, em percentagem.

AMOSTRA	28	35	48	80	100	150	200	> 200
%	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	mesh	Mesh
RV1(1)	57,39	13,38	12,41	9,97	3,38	1,34	1,07	1,07
RV2(2)	60,24	17,92	9,70	7,53	1,97	1,22	0,68	0,75
RV3(3)	66,84	19,99	5,78	4,42	1,10	0,66	0,48	0,74
RV4(4)	19,49	16,85	9,93	15,58	18,66	8,05	5,54	5,90
RG1(5)	16,88	19,42	14,01	25,34	17,45	3,00	1,41	2,49
RG2(6)	1,41	13,11	24,06	39,36	18,65	1,31	1,33	1,77
RG3(7)	4,07	10,73	15,08	32,84	25,45	5,37	3,46	2,99
RG4(8)	1,75	22,90	12,47	19,91	27,32	7,25	4,07	4,33
RF1(9)	1,61	4,36	10,14	36,57	21,69	12,67	6,87	6,09
RF2(10)	4,41	24,71	41,12	26,22	1,93	0,69	0,40	0,53
RF3(11)	1,47	4,39	7,49	28,66	28,96	12,61	9,62	6,80
RF4(12)	70,61	19,33	5,86	2,58	0,43	0,30	0,32	0,57
RT1(13)	65,76	10,11	5,19	5,85	3,35	2,50	3,17	4,08
RT2(14)	59,77	17,61	10,46	9,57	1,66	0,55	0,20	0,18
RT3(15)	64,01	16,28	6,45	6,44	2,02	1,08	1,03	2,68
RT4(16)	47,64	12,75	7,09	13,68	10,30	3,42	2,18	2,95
RIA1(17)	22,06	16,20	18,54	25,22	8,05	4,75	2,81	2,37
RIA2(18)	14,92	10,28	5,62	27,49	26,98	8,36	3,54	2,82
RIA3(19)	8,87	12,22	6,14	14,74	33,81	13,45	5,82	4,95

5.2. Resultados da Calibração do ICP-MS

A Tabela 7 mostra os resultados da calibração do ICP-MS, marca *Perkin Elmer* – Modelo *Sciex ELAN 6000*, usado para as análises quantitativas. Este instrumento é dotado de um nebulizador pneumático do tipo *Kniseley (cross flow)*, uma câmara de nebulização do tipo *Scott* e uma bomba peristáltica

Gilson. A otimização dos parâmetros do ICP-MS foi realizada ajustando-se o fluxo de gás nebulizador e o alinhamento do espectrômetro de massa em relação à tocha, alinhamento x-y, em condições tais, de modo a obter-se o máximo de íons M^+ (mínimo sinal para MO^+ , M^{++}) e ruído de fundo a m/z 200. O gás argônio utilizado foi de pureza 99,994 % da White Martins.

Na Tabela 7, são mostrados também os valores da equação da reta, $y = b + mx$, onde "m" é o coeficiente angular, "b" o coeficiente linear, "R" é o coeficiente de correlação linear e "RSD" o desvio padrão relativo, para cada um dos analitos de interesse do trabalho.

Tabela 7: Resultados da calibração do ICP-MS.

Isótopo	L.D. (ng L ⁻¹)	M	b	R	R.S.D.*
⁵⁹ Co	6.8	2.29x10 ³	989.6	0.999 ₆	4.8
⁵⁸ Ni	7.8	2.44x10 ⁴	1120.4	0.999 ₅	3.6
⁶³ Cu	8.9	2.19x10 ⁴	1078.6	0.999 ₄	5.2
⁶⁴ Zn	2.8	2.36x10 ³	1109.6	0.999 ₁	4.3
¹¹¹ Cd	7.2	2.26x10 ³	1126.8	0.999 ₈	3.2
²⁰⁸ Pb	5.1	2.14x10 ³	1166.4	0.999 ₇	4.3
²⁰² Hg	5.3	2.37x10 ⁴	1109.4	0.999 ₃	4.4
¹⁰⁷ Ag	6.8	2.54x10 ⁴	1146.8	0.999 ₄	4.9
⁵² Cr	8.2	2.18x10 ²	1156.9	0.999 ₂	4.9

*n=3

As condições operacionais que foram utilizadas nas análises por ICP-MS, estão indicadas na Tabela 8. Estas condições foram as que melhor se adequaram, tendo em vista a complexidade da matriz em análise. Além do mais, estas condições foram levadas a cabo com o intuito de minimizar possíveis efeitos de memória que podem ocorrer a maior na determinação do

mercúrio e a menor na do chumbo. Além do mais utilizou-se o recomendado por Vanhaecke, 1992, para corrigir efeitos de matriz.

Tabela 8: Condições operacionais do ICP-MS.

Característica	Condição de Operação
Potência de radio frequência	1150W
Velocidade do fluxo de gás principal	16L min ⁻¹
Velocidade de fluxo do gás intermediário	1,2 L min ⁻¹
Velocidade de fluxo do gás nebulizador	0,85L min ⁻¹
Analizador e <i>skimmer</i>	Platina
Medida de sinal	Área do pico
Modo de medida	Altura máxima do pico
Resolução	0,8 a.m.u.
Ciclo de medida m/z	3 5 5
Tempo de residência	100 ms
Lente automática	Ligada
Número de replicatas	6

Os parâmetros acima descritos foram otimizados para efetuar as análises, segundo a técnica FIA.

5.3. Análise dos Resultados da Concentração dos Analitos no Material de Referência Certificado

O objetivo do uso de material de referência certificado não está em validar o método de abertura das amostras, uma vez que os métodos empregados nestes e nas amostras coletadas são diferentes, mas sim, utilizar os resultados como forma de verificar se os parâmetros experimentais de determinação estão adequados.

As amostras do material de referência certificado necessitaram ser tratadas com água régia a quente e ácido fluorídrico, uma vez que os valores certificados para as concentrações referem-se a extração da quantidade total dos metais, com abertura da matriz geológica. Assim para haver possibilidade de se estabelecer a comparação entre os valores certificados e os efetivamente medidos, nas condições de operação do instrumento, foi necessário o emprego da mesma metodologia. Para as amostras de sedimento coletadas foram tratadas somente com ácido nítrico diluído a frio, pois somente desta forma pode-se obter informações relevantes quanto a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados (vide pág. 47), conforme descrito por Maio, Florence e Lacerda.

Os valores médios obtidos das três replicatas, para a concentração dos metais de interesse deste trabalho encontram-se na Tabela 9. Analisando-se e comparando-se os valores encontrados e os valores certificados, pode-se verificar que a discrepância entre estes dois valores encontra-se dentro do intervalo aceitabilidade, donde depreende-se que as condições de operação do instrumento e os resultados por ele fornecido são confiáveis.

A determinação da concentração dos metais chumbo e mercúrio, principalmente este último, via ICP-MS, ou por outros métodos espectrométricos, com exceção do absorção molecular, eventualmente pode apresentar problemas. Isto se deve ao grande número de raias espectrais que o mercúrio apresenta na região do UV – Visível, quando excitado e também devido a sua alta reatividade (parâmetros de Niels Bohr).

A utilização dos materiais de referência certificados, além do já descrito anteriormente, também possibilitou a verificação da confiabilidade dos resultados obtidos para estes metais nas amostras de sedimento coletadas. Isto fica claro quando verifica-se que os resultados para as concentrações deste metais medidas neste trabalho estão dentro da faixa de aceitabilidade do valor certificado, parâmetro de Neils Bohr (Tabela 9).

Tabela 9: Resultados das concentrações das amostras do material certificado.

Analito	Amostra	MAG -1	WATERWAY
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	SEDIMENT (mg kg^{-1})
Co	Certificada	20 \pm 1.6	14 \pm 2
	Medida	19.8 \pm 1.2	14.1 \pm 0.9
Ni	Certificada	53 \pm 8	76.1 \pm 5.6
	Medida	51.4 \pm 2.8	76.4 \pm 4.2
Cu	Certificada	30 \pm 3	380 \pm 40
	Medida	29.2 \pm 2.6	365.8 \pm 9.8
Zn	Certificada	130 \pm 6	656 \pm 75
	Medida	126.2 \pm 4.6	658.1 \pm 43.2
Cd	Certificada	0.20 \pm 0.03	8.8 \pm 1.4
	Medida	0.16 \pm 0.02	8.6 \pm 2.1
Pb	Certificada	24 \pm 3	330 \pm 48
	Medida	22.3 \pm 3.4	320.1 \pm 32
Hg	Certificada	0.2*	3.4 \pm 0.5
	Medida	0.03 \pm 0.01	3.2 \pm 0.7
Ag	Certificada	0.08*	6.4 \pm 1.7
	Medida	0.06 \pm 0.02	6.2 \pm 1.4
Cr	Certificada	97 \pm 8	266 \pm 24
	Medida	96.5 \pm 4.6	258.7 \pm 16.0

* amostra não certificada

5.4. Análise do Resultado da Solução do Branco

Os resultados de todos os analitos de interesse deste trabalho, na solução do branco, estão com concentrações abaixo do limite de detecção do método, uma vez que nenhum deles apresentou contagem significativa. Desta forma

não foi necessário executar correções nos valores obtidos para a concentração dos analitos nas amostras de sedimentos.

5.5. Análise dos Resultados das Concentrações dos Metais nas Amostras de Sedimento

Os resultados obtidos, a partir da análise das amostras usando o método do ICP-MS, estão descritos nas Tabelas 10a e 10b. Todos estão expressos em micro grama do metal por grama de sedimento seco. Os valores da tabela referem-se a concentração média de três replicatas, acrescidos dos respectivos desvios padrão. Este último representa a dispersão das concentrações obtidas para as três replicatas, uma vez que as amostras eram heterogêneas.

Sedimentos têm sido reconhecidos como sendo o ancoradouro de descarga de muitos contaminantes que são despejados nos corpos d'água (Chapmann e Mann, 1999). Por esta razão um grande número de estudos vem sendo desenvolvidos com objetivo de determinar os valores de qualidade dos sedimentos (SQVs). Estudos realizados em sítios específicos, embora possam contribuir com informações quanto a toxicidade e os efeitos ecológicos dos contaminantes, não podem ser estendidos invariavelmente a qualquer lugar do planeta. Isto deve-se a peculiaridade natural de cada local, em vários ecossistemas e, em vários países. Assim muitos estudos têm sido realizados (Chapmann et al., 1999), fornecendo orientações para se determinar o SQVs.

Para haver avaliação da qualidade da água é necessário se determinar a concentração de metais pesados nela presentes. Isto pode constituir algumas dificuldades, uma vez que a quantidade de metal detectável pode não corresponder obrigatoriamente as verdadeiras proporções da contaminação. Sabe-se atualmente que em sedimentos de lagos e rios a quantidade de metais pesados pode ser de 1.000 a 10.000 vezes maior que na coluna de água.

Tabela 10a: Concentração dos metais, em micro gramas do metal por grama de sedimento seco, nos pontos de coleta.

Pontos de Coleta	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)				
	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
1	0,13±0,01	0,07±0,01	0,51±0,04	0,46±0,05	0,0028±0,0005
2	0,22±0,02	0,08±0,02	0,66±0,02	0,77±0,04	0,0021±0,0001
3	0,08±0,01	0,05±0,01	0,32±0,18	0,74±0,04	0,0018±0,0004
4	0,13±0,09	0,04±0,03	0,43±0,02	1,28±0,09	0,0038±0,0004
5	0,29±0,05	0,13±0,01	0,50±0,06	0,68±0,07	0,0046±0,0004
6	0,23±0,01	nd	0,43±0,01	0,74±0,04	0,0050±0,0001
7	0,21±0,02	nd	0,44±0,01	0,94±0,08	0,0054±0,010
8	0,24±0,010	nd	0,47±0,01	0,87±0,04	0,0053±0,0001
9	0,18±0,01	nd	0,57±0,05	0,66±0,04	0,0028±0,0001
10	0,20±0,01	nd	0,66±0,04	0,87±0,10	0,0019±0,0001
11	0,28±0,02	nd	0,59±0,01	0,76±0,06	0,0076±0,062
12	0,22±0,01	nd	0,51±0,01	0,76±0,02	0,0021±0,003
13	0,56±0,05	nd	1,06±0,03	1,53±0,10	0,0048±0,0004
14	0,25±0,02	0,07±0,02	0,92±0,03	1,32±0,09	0,0053±0,0038
15	0,29±0,02	0,23±0,01	1,96±0,52	4,26±1,02	0,0104±0,0034
16	0,22±0,01	0,12±0,03	1,22±0,06	2,43±0,17	0,0085±0,0003
17	0,14±0,06	nd	0,73±0,24	0,73±0,14	0,0031±0,0009
18	0,28±0,10	0,01±0,01	1,01±0,17	1,9±0,36	0,0059±0,0010
19	0,21±0,07	nd	0,84±0,11	0,89±0,21	0,0068±0,0013

média de três replicatas \pm desvio padrão;

nd= concentração abaixo do limite de detecção do método.

Estes metais podem ser liberados dos sedimentos para a coluna de água quando da diminuição do pH, seja isto causado pela liberação de gás carbônico proveniente da respiração intensa dos microorganismos, ou pelos despejos na

água de resíduos industriais ácidos ou ainda pelo esgotamento da capacidade de adsorção dos sedimentos (Fellenberg, 1980).

Tabela 10b: Concentração dos metais, em micro gramas do metal por grama de sedimento seco, nos pontos de coleta.

Pontos de Coleta	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	Pb	Hg	Ag	Cr
1	0,28±0,02	0,0007±0,0002	0,09±0,003	0,03±0,003
2	0,47±0,07	0,0010±0,0001	0,08±0,004	0,08±0,010
3	0,25±0,15	0,0009±0,0004	0,02±0,028	0,08±0,007
4	0,50±0,13	0,0013±0,0003	nd	0,10±0,013
5	0,19±0,02	0,0003±0,0001	nd	0,05±0,009
6	1,04±0,01	0,0001±0,0001	nd	0,07±0,009
7	0,95±0,08	0,0002±0,0001	nd	0,22±0,031
8	1,05±0,06	0,0004±0,0002	nd	0,07±0,009
9	0,19±0,06	0,0006±0,0002	0,10±0,086	0,11±0,010
10	0,16±0,01	0,0008±0,0003	0,28±0,046	0,15±0,008
11	0,22±0,02	0,0007±0,0002	0,02±0,002	0,10±0,015
12	0,14±0,01	0,0003±0,0003	0,12±0,135	0,12±0,007
13	0,22±0,13	0,0006±0,0002	0,02±0,005	0,16±0,013
14	0,53±0,44	0,0005±0,0002	nd	0,32±0,028
15	nd	0,0005±0,0002	nd	0,37±0,105
16	0,82±0,17	0,0004±0,0001	nd	0,17±0,010
17	0,21±0,03	0,0001±0,0001	0,09±0,046	0,08±0,040
18	0,75±0,36	nd	0,05±0,028	0,13±0,064
19	0,42±0,17	0,0005±0,0003	0,02±0,006	0,09±0,038

Média de três replicatas \pm desvio padrão;

nd = concentração abaixo do limite de detecção do método.

Era esperado que nos pontos localizados nas nascentes, a concentração dos metais fossem menores. Isto porque as atividades antrópicas próximas a estes pontos são menor. Analisando-se os resultados obtidos para a concentração dos metais investigados (Tabelas 10a e 10b), observou-se que, para a maioria dos afluentes, isto não ocorreu. Somente para o zinco este comportamento foi observado. É difícil prever com segurança as causas deste fenômeno, entretanto alguns indícios podem explicá-lo. Uma das prováveis causas que pode ter contribuído é o refluxo das águas do rio Itajaí-Açu nos afluentes, transportando os sedimentos de superfície. Outra possibilidade poderia ser: o carreamento dos metais provocados pela da erosão de solos e rochas, trazidos pelas chuvas ou pelas águas subterrâneas. Há de se levar em consideração que nas nascentes a velocidade do fluxo da água é bem menor, o que pode favorecer a deposição de partículas menores, enquanto que em outros pontos, devido a maior vazão, há maior transporte. Deve ser considerada também a possibilidade de complexação dos metais, a qual aumenta sua solubilidade. O pH também tem influência sobre a solubilização de metais contidos em sedimentos de superfície, pois pequenos decréscimos na unidade de pH podem promover este fenômeno.

Pode-se notar que em alguns pontos a concentração de determinado metal é significativa e no ponto seguinte diminui ou até mesmo desaparece. Isto pode ser devido a incorporação do metal à matriz geológica, decorrente de uma atividade bacteriológica intensa. ou a solubilização devido a mudanças de pH. Outra justificativa provável pode estar relacionada com o fato de que alguns dos rios investigados foram dragados em certos trechos.

5.5.1. Cobalto

Analisando-se os valores obtidos para a concentração de cobalto, pode-se observar que estas foram mais elevadas no ribeirão do Tigre. O ponto RT1(13) foi o que apresentou maior concentração. Este ponto de coleta localiza-se

próximo à nascente deste ribeirão, onde a concentração esperada seria mais baixa. Este ribeirão é pouco extenso (Fig. 7) e sua nascente fica localizada próxima a área urbana e industrial. Há também a possibilidade de represamento de suas águas, com a entrada das águas do rio Itajaí-Açu, as quais poderiam carrear este metal para o referido ponto. Cabe ressaltar também que o ribeirão do Tigre mais assemelha-se a um esgoto a céu aberto que propriamente um curso de água. O ribeirões Garcia e Fortaleza apresentaram concentrações próximas entre si enquanto que o ribeirão da Velha apresentou os menores valores. Observando-se os valores encontrados para os pontos de coleta RIA1(17) e RIA2(18), tudo leva a crer que o aumento verificado seja contribuição dos afluentes para com o rio principal.

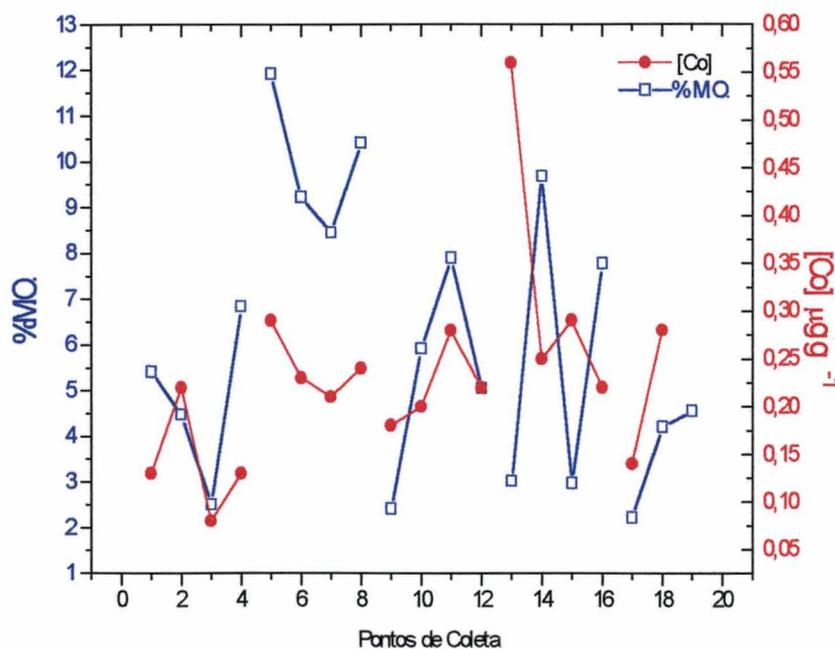


Figura 10: Correlação entre [Co] e M.O.

Pela Figura 10, que relaciona os teores de matéria orgânica e a concentração do metal, pode-se observar que a concentração de cobalto é maior quando o teor de matéria orgânica é alto. Isto ficou confirmado pelo coeficiente de correção que foi de 0,4527. Este comportamento leva supor uma provável associação entre a matéria orgânica e o cobalto.

Como possíveis fontes poluidoras de cobalto pode-se citar as indústrias metalúrgicas, as galvanoplastias, as tintas e pigmentos largamente utilizados nas indústrias têxteis. Todas estas atividades existem na área investigada. Nas proximidades do ribeirão do Tigre encontra-se uma grande indústria metalúrgica, e próxima ao ribeirão Garcia, existem algumas indústrias têxteis.

5.5.2. Níquel

Dez dos 19 pontos de coleta revelaram concentração de níquel inferior ao limite de detecção do método. O ribeirão do Tigre apresentou os maiores valores para níquel, destacando-se a mais elevada no ponto de coleta RT3(15). Isto pode ser devido a proximidade deste ponto com uma indústria produtora de aço. Em todos os pontos de coleta do ribeirão da Velha foi detectada a presença de níquel. Estas concentrações foram bem menores que as encontradas no ribeirão do Tigre. Isto pode ser devido a relativa proximidade dos mesmos, ou ainda oriundo de descartes de metalúrgicas, galvanoplastias, lodo de esgotos ou até de excremento. Fontes estas existentes nas proximidades. No ribeirão Fortaleza nenhum dos pontos de coleta apresentou concentração superior ao limite de detecção do método. No ribeirão Garcia, somente o ponto RG1(15), localizado próximo a nascente, apresentou concentração detectável. Talvez trata-se de níquel origem natural, considerando-se que nas proximidades as fontes antrópicas são raras. O incremento na concentração de níquel do ponto RIA1(17) para o RIA2(18) pode estar indicando uma provável, embora pequena, contribuição dos afluentes.

A análise da correlação da concentração de níquel com a matéria orgânica, como é mostrada na Figura 11, não apresentou muita regularidade. Em determinados pontos ambas são elevadas, enquanto que em outros o comportamento apresenta-se exatamente o inverso. Isto é confirmado pelo coeficiente de correlação que foi de 0.05.

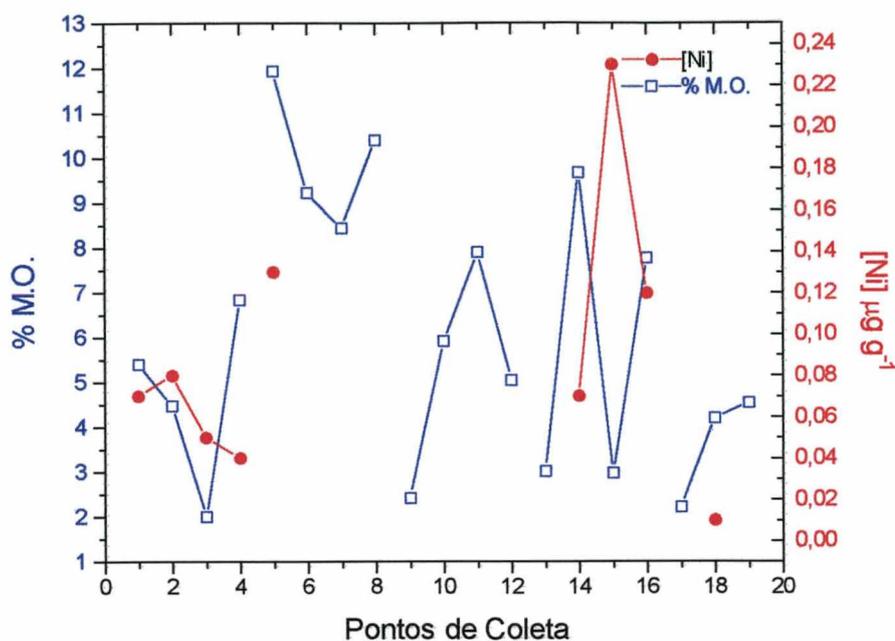


Figura 11: Correlação entre [Ni] e M.O.

5.5.3. Cobre

Em todos os pontos de coleta observou-se a presença de cobre. O ribeirão do Tigre apresentou os maiores teores, sendo que no ponto RT3(15), registrou-se a mais elevada de todas. Estes teores elevados poderiam Ter como provável fonte as metalúrgicas e galvanoplastias localizadas nas proximidades. Outro rio que apresentou teores relativamente elevados foi o Itajaí-Açu. Analisando-se a concentração encontrada no ponto RIA2(18), nota-se que esta é aproximadamente 50% mais elevada que a encontrada no ponto RIA1(17). Isto pode ser devido a contribuição dos afluentes, principalmente o Tigre, ou ainda por descartes lançados diretamente. O ribeirão da Fortaleza também apresentou valores significativos para a concentração de cobre. Os ribeirões da Velha e Garcia apresentaram, em média, teores semelhantes e menores que os demais rios. Além das prováveis fontes já citadas, outras fontes antrópicas

poderiam ser a combustão de combustíveis fósseis e os descartes em geral (aterro sanitário).

O coeficiente de correlação da concentração com a matéria orgânica foi de -0,2881, o que pode ser confirmado observando-se a Figura 12. Nos pontos de maior teor de matéria orgânica, a concentração de cobre é relativamente baixa, como por exemplo, o ponto RG1(5), e em outros pontos, quando o teor de matéria orgânica é baixo a concentração de cobre é elevada, como pode ser notado no ponto RT3(15). Isto induz a pensar que a matéria orgânica apresenta pouca afinidade de adsorção com o cobre.

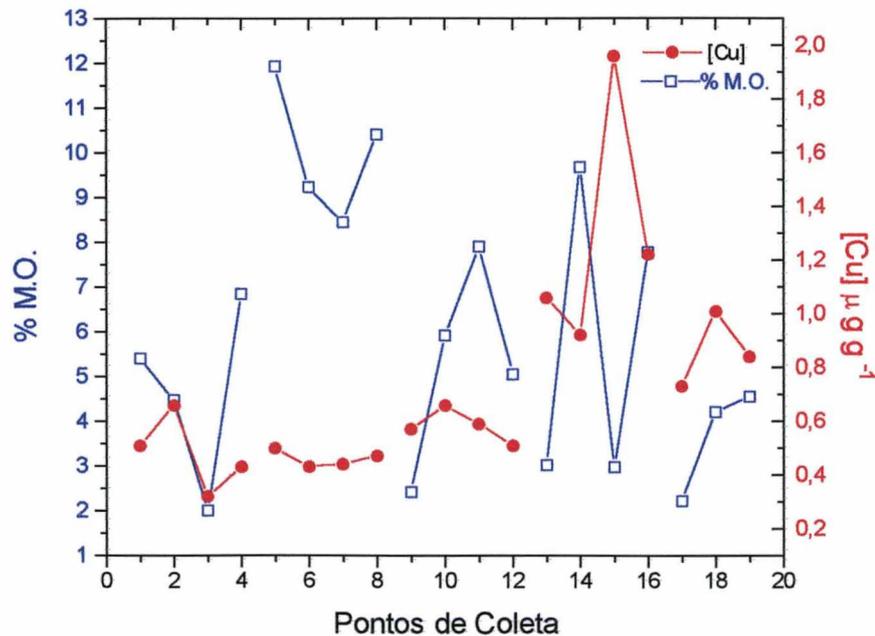


Figura 12: Correlação entre [Cu] e M.O.

5.5.4. Zinco

De acordo com a literatura, o comportamento do cobre e do zinco, no ambiente, são muito semelhantes. Isto pode ser observado neste trabalho.

Em todos os pontos de coleta foram registrados teores significativos de zinco (Fig.13), sendo que os maiores foram registrados no ribeirão do Tigre. No ponto RT3(15) registrou-se a maior de todas as concentrações. O Itajaí-Açu foi o segundo rio a apresentar os maiores teores de zinco. As prováveis fontes são as mesmas citadas para o cobre. A concentração no ponto RIA2(18), é aproximadamente duas vezes e meia maior que a medida no ponto RIA1(17). Este aumento pode ser devido a contribuição dos afluentes, como também do lançamento direto de esgotos neste rio. Os ribeirões da Velha e Garcia apresentaram, em média, os mesmos teores. No ribeirão da Fortaleza, foram observadas as menores concentrações de zinco. o que apresentou.

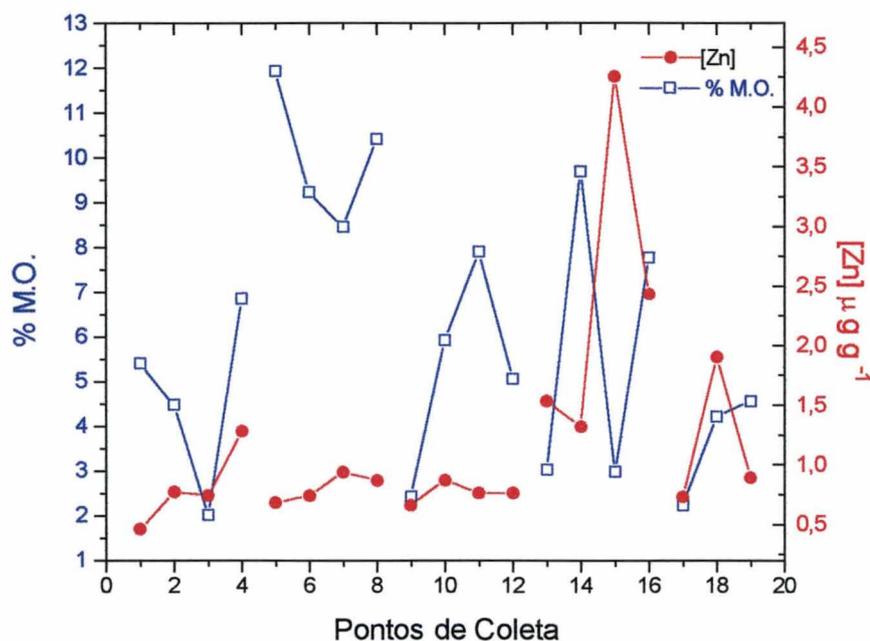


Figura 13: Correlação entre [Zn] e M.O.

As fontes poluidoras que poderiam ser citadas são: excrementos e lodo de esgotos, combustão de combustíveis fósseis, pigmentos, descartes de indústrias gráficas e descartes em geral.

O zinco foi o único metal que teve as menores concentrações nas nascentes. Isto pode ser um indício de que este metal tem sua fonte mais relacionada com as atividades antrópicas.

Ao se analisar a Figura 13, pode-se observar que o teor de matéria orgânica não guarda correlação com a concentração de zinco. Isto foi confirmado pelo coeficiente de correlação que foi de $-0,19$.

5.5.5. Cádmi

Em todos os pontos de coleta, foi possível observar a presença de cádmio. As maiores concentrações foram encontradas no ribeirão do Tigre, destacando-se o ponto RT3(15), que foi a mais elevada. As prováveis origens deste metal são as indústrias metalúrgicas e galvanoplastias. O segundo ribeirão que apresentou concentrações mais elevadas foi o Garcia. Nele os valores obtidos foram todos muito próximos entre si. Uma das prováveis fontes que poderia ser citada são os pigmentos e tintas utilizados tanto nas indústrias têxteis como nas gráficas. Cabe ressaltar, que nestes dois ribeirões, as concentrações nas nascentes foram mais baixas que nos demais pontos de coleta. O cádmio é um metal moderno, entretanto ocorre também naturalmente. Os ribeirões da Velha e Fortaleza apresentaram teores menores, embora no ponto RF3(11), tenha-se registrado uma concentração elevada. Isto pode ser devido a proximidade com uma gráfica, atividades têxteis, metalúrgicas e mesmo descartes em geral. O aumento na concentração do ponto RIA1(17) para o RIA2(18), pode estar indicando uma provável contribuição dos afluentes para com o rio principal. A diminuição no ponto RT3(19), era de certa forma esperada, pois em parte deste trecho, o rio Itajaí-Açu não recebe nenhum afluente e as atividades comerciais e industriais são praticamente inexistentes.

A acumulação de cádmio no sedimento depende da presença de matéria orgânica. O coeficiente de correlação da matéria orgânica com a concentração foi de 0,2101. Isto fica evidenciado quando da análise da Figura 14, onde percebe-se que para a muitos pontos, quando a concentração de cádmio é mais elevada, o teor de matéria orgânica também o é. Isto pode indicar uma maior afinidade de adsorção da matéria orgânica pelo cádmio.

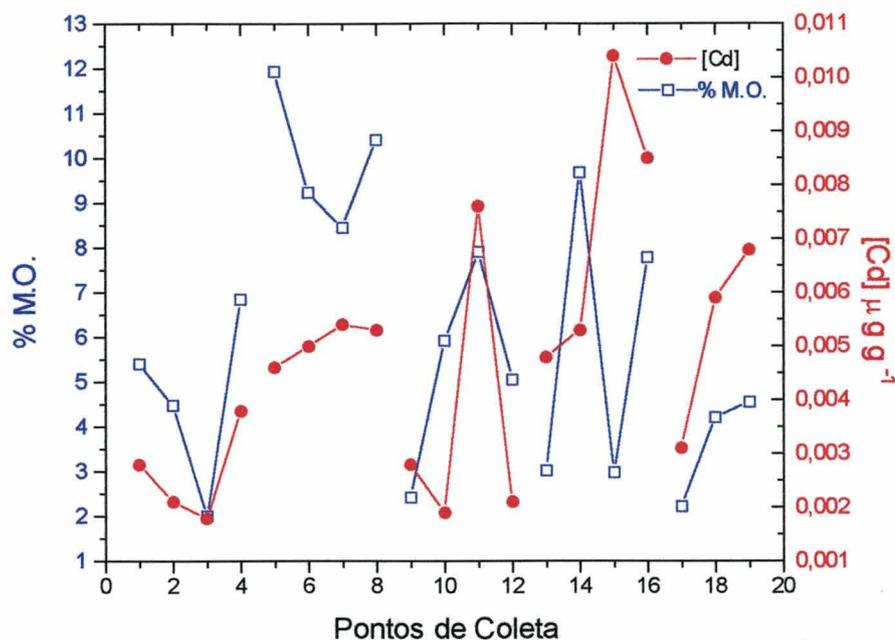


Figura 14: Correlação entre [Cd] e M.O.

5.5.6. Chumbo

Analisando-se os resultados obtidos para as concentrações de chumbo, observou-se que o ribeirão Garcia apresentou os maiores teores. Na região banhada por este ribeirão, existem várias pequenas tinturarias e estamparias prestadoras de serviços, além de uma grande indústria têxtil, as quais podem ser as fontes da concentração significativa de chumbo encontrada. Os ribeirões Garcia e Velha apresentaram menores teores nas nascentes. Isto pode estar indicando que o chumbo acumulado e detectado tem origem antrópica. No

ribeirão do Tigre, a rigor também pode-se observar este fato, desde que se desconsidere que no ponto RT3(15), no qual a concentração de chumbo ficou abaixo do nível de detecção do método. Este comportamento é estranho, uma vez que nos pontos próximo a este, as concentrações foram relativamente elevadas e também por ser o ponto de maior concentração para quase todos os outros metais investigados. Por outro lado, este metal não é largamente utilizado em metalúrgicas e galvanoplastias. Outras fontes de chumbo, além das já citadas, podem ser as fundições, gráficas, descartes em geral e lodos de esgotos. A concentração de chumbo mostrou-se crescente dos pontos de coleta RIA1(17) e RIA2(18). Isto pode ser uma contribuição oriunda afluentes.

O coeficiente de correlação da matéria orgânica com a concentração de chumbo foi 0,4883 (Fig. 15), cabendo destacar que este foi o mais alto de todos os calculados. Os maiores teores de chumbo ocorreram em pontos de maior teor de matéria orgânica, a exceção do ponto RG1(5). Isto pode indicar uma tendência de adsorção da matéria orgânica por chumbo.

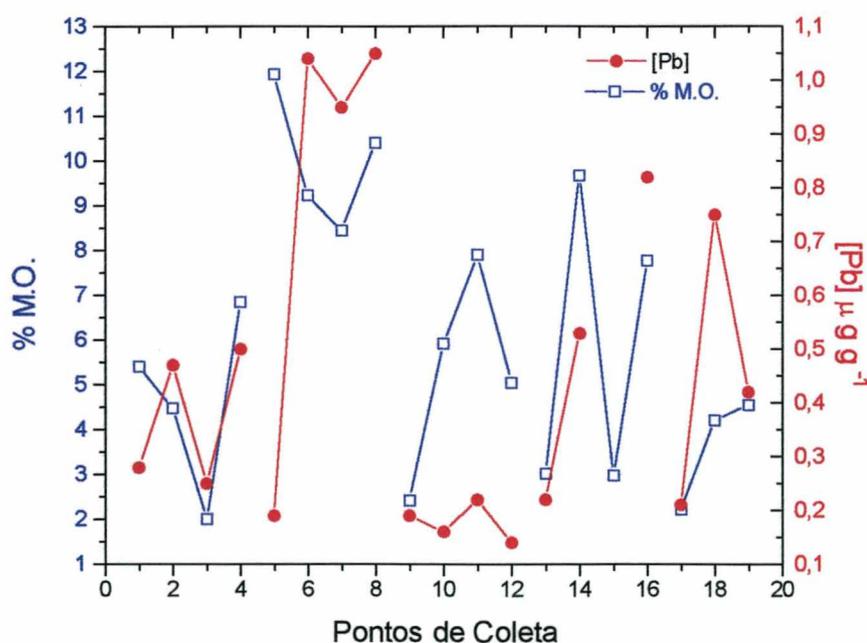


Figura 15: Correlação entre [Pb] e M.O.

5.5.7. Mercúrio

A exceção de ponto RIA2(18), foi possível detectar mercúrio todos os demais pontos de coleta (Fig. 15). No ribeirão Garcia foram observadas as concentrações mais baixas destacando-se os pontos, RG2(6) e RG3(7). O ribeirão da Velha apresentou as maiores concentrações. Observou-se ainda que neste ribeirão a concentração foi crescente no sentido da nascente para a jusante, indicando que provavelmente sua origem seja de atividades antrópicas. Os ribeirões Fortaleza e Tigre também revelaram teores relativamente altos.

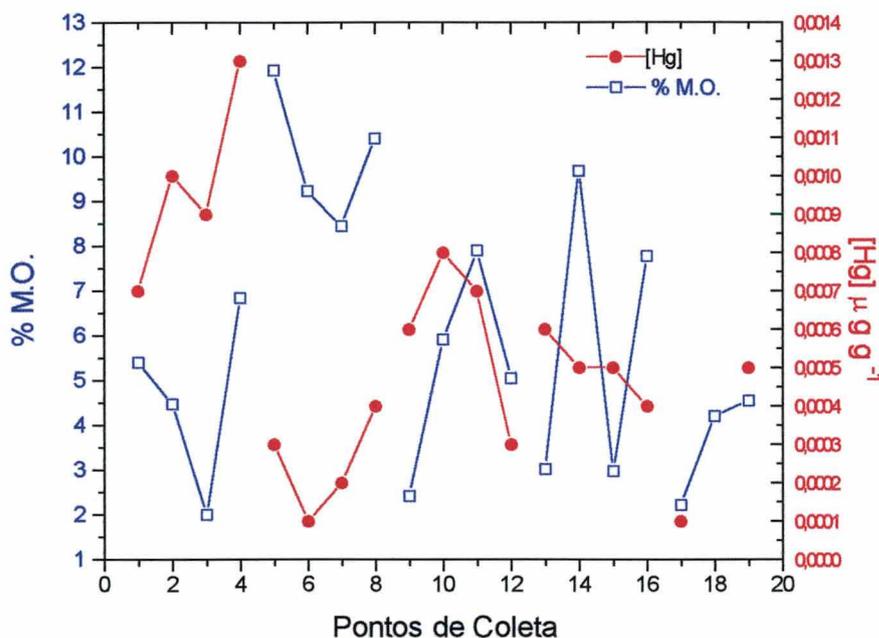


Figura 16: Correlação entre [Hg] e M. O.

Embora as fontes de mercúrio sejam mais raras, ele pode vir de descartes de baterias ou de componentes eletro-eletrônicos. Fontes estas possíveis na região investigada. A concentração no ponto RIA1(17) mostrou-se relativamente baixa, enquanto que no ponto seguinte, RIA2(18), encontra-se abaixo do limite de detecção do método, voltando a elevar-se no ponto subsequente, RIA3(19). A diminuição pode supor que os ribeirões não

estão contribuindo com a concentração de mercúrio no rio Itajaí-Açu, ou que este metal possua baixa mobilidade. A elevação da concentração no ponto RIA3(19), é atípica, em se comparando com os valores encontrados para os demais metais.

A correlação da matéria orgânica com a concentração de mercúrio mostrou um índice de $-0,2738$. Isto pode ser observado na Figura 16. Tudo indica que a concentração de mercúrio é mais elevada quando o teor de matéria orgânica é baixo.

5.5.8. Prata

Em 7 dos 19 pontos de coleta, as concentrações de prata apresentaram-se inferiores ao índice de detecção do método. Em todos os pontos de coleta no ribeirão Garcia, a concentração de prata mostrou-se inferior ao limite de detecção do método. O ribeirão que apresentou os maiores teores de prata foi o da Fortaleza, seguido pelo da Velha. A existência de indústria eletroeletrônica na região pode ser uma fonte deste metal. No ribeirão do Tigre, apenas encontrou-se prata no ponto localizado na nascente. No ribeirão da Velha, observou-se o mesmo comportamento. As fontes de prata, tanto antrópicas quanto naturais, são raras. No passado, no município de Blumenau houve exploração de prata. Isto pode talvez explicar a maior concentração nos pontos localizados nas nascentes. Outras fontes prováveis são as atividades de recuperação de prata a partir de chapas de raios-x, atividades estas atualmente não muito desenvolvidas na região. Ao se analisar as concentrações de prata dos pontos RIA1(17) e RIA2(18), pode-se notar um decréscimo neste último, a exemplo do que ocorreu com o mercúrio. Isto pode estar indicando que os afluentes não contribuem para a contaminação do rio Itajaí-Açu ou ainda que este metal esteja com baixa mobilidade.

O coeficiente de correlação da prata com a matéria orgânica foi de $-0,2247$. Isto é confirmado analisando-se a Figura 17. Ao que tudo indica, não há indícios de associação da matéria orgânica com a prata.

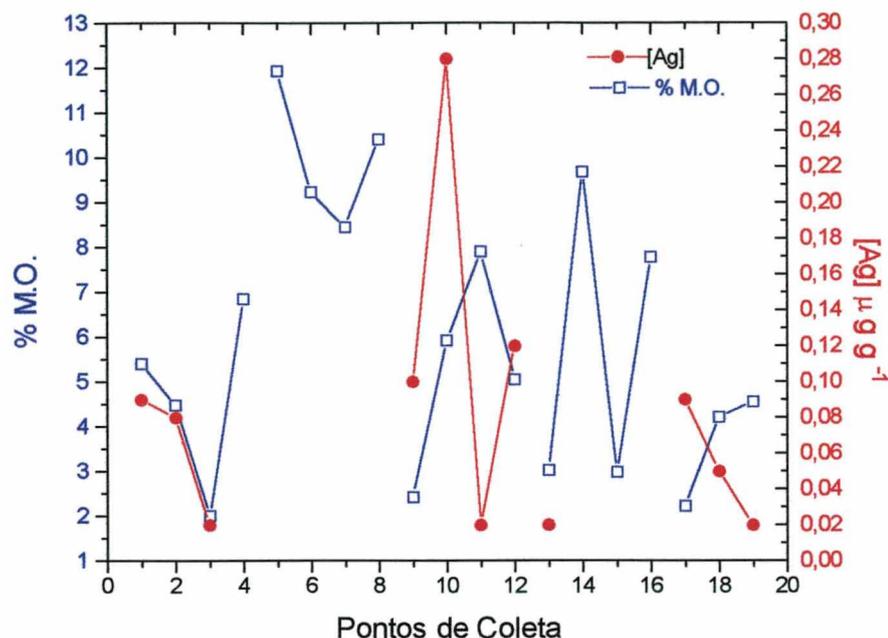


Figura 17: correlação entre [Ag] e a M.O.

5.5.9. Cromo

A concentração de cromo foi superior ao limite de detecção do método em todos os pontos de coleta. As maiores concentrações foram encontradas no ribeirão do Tigre, destacando-se novamente o ponto RT3(15) com a maior delas. Isto pode ser devido a proximidade deste ribeirão, e em particular deste ponto com uma grande indústria produtora de aço. No ribeirão da Velha foram encontrados os teores mais baixos de cromo. O ribeirão Fortaleza foi o único que não apresentou a menor concentração na nascente, entretanto as concentrações encontradas nos demais pontos são relativamente próximas, a exceção do ponto RF2(10), que foi pouco mais elevada. O aumento na concentração de cromo do ponto RIA1(17) para RIA2(18), pode indicar uma

provável contribuição dos afluentes, principalmente o Tigre, para com o rio principal.

Na região investigada existem, além de metalúrgicas e galvanoplastias, alguns curtumes, todos com possibilidade de serem fontes de cromo. Outras fontes existentes, porém provavelmente em menor escala de contaminação são as tinturarias, gráficas e aterros sanitários.

O coeficiente de correlação entre a matéria orgânica e a concentração de cromo foi de $-0,041$. Isto fica evidenciado na Figura 18, onde a concentração não apresenta uniformidade de comportamento com os teores de matéria orgânica. Isto pode estar indicando uma baixa associação deste metal com a matéria orgânica.

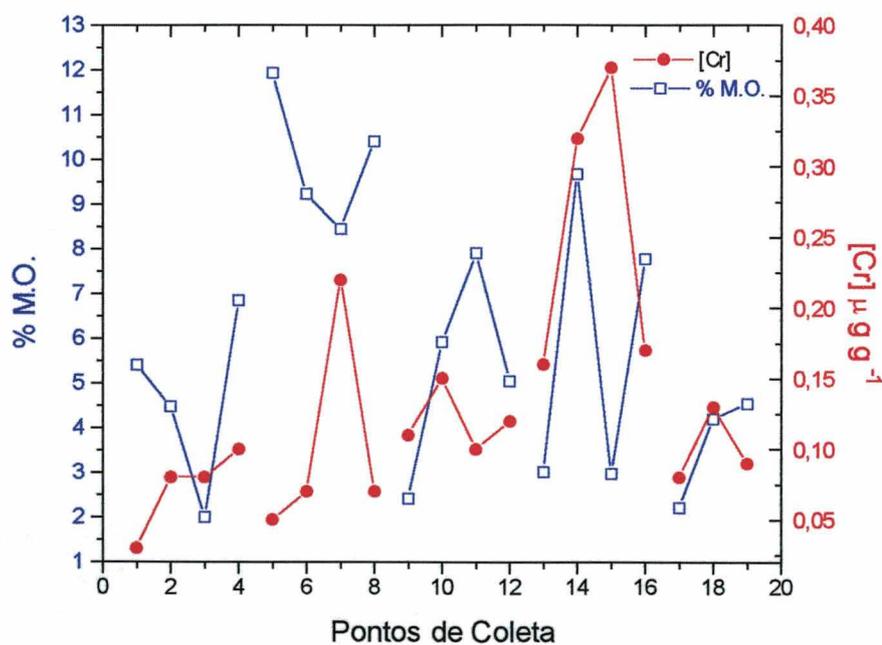


Figura 18: Correlação entre [Cr] e M.O.

6. CONCLUSÃO

A bacia do Baixo Itajaí-Açu é de grande importância para o município de Blumenau e cidades vizinhas, pois é nela que são captadas as águas para tratamento e distribuição à população. A realização deste trabalho permitiu a determinação de alguns parâmetros físico-químicos, nesta bacia, com os quais foi possível realizar uma avaliação da qualidade de suas águas e sedimentos.

Com dados obtidos para o pH das águas desta bacia, pode-se afirmar que, no período de coleta, estes estavam dentro dos parâmetros de aceitabilidade estabelecido pelo CONAMA, para águas de classe 2. Os valores obtidos para a condutividade, indicam que as águas possuem boa qualidade, segundo a literatura.

Pelos resultados obtidos, há evidências da presença de metais pesados, nos sedimentos da área amostrada. O ribeirão do Tigre apresentou as maiores concentrações de cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio e cromo. Neste ribeirão os metais cobre, zinco e cromo estão em concentração, no mínimo duas vezes superior, que a observada em outros locais. No ribeirão da Velha foram encontrados os maiores teores de mercúrio. As mais elevadas concentrações de chumbo foram registradas no ribeirão Garcia, enquanto que as prata, ocorreram no ribeirão Fortaleza.

Quanto à contribuição dos afluentes para com o rio Itajaí-Açu, os resultados indicam que para os metais cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, chumbo e cromo, podem estar sendo carreados para o rio principal. Isto pode ser observado pelo aumento na concentração destes metais do ponto RIA1(17) para o RIA2(18), e reforçada, pois houve diminuição na concentração para o ponto RIA3(19), ponto este bem distante de afluentes.

Dentre os metais analisados, os que apresentaram evidências de associação com a matéria orgânica foram o chumbo, o cobalto e o cádmio. Isto pode favorecer a metilação, tornando-os mais solúveis e tóxicos.

Os poluentes, onde incluem-se os metais pesados, podem acumular-se em organismos aquáticos e passar para a cadeia alimentar de peixes, moluscos e eventualmente o homem. É por causa destes efeitos que a ocorrência de sedimentos contaminados de águas são um bom indicador do nível de poluição das águas (EPA).

Como fontes genéricas de contaminação, existentes próximas à bacia do Baixo Itajaí-Açu, pode-se citar as galvanoplastias, as metalúrgicas, as indústrias têxteis, as estamparias e tinturarias e os curtumes.

Este trabalho terá continuidade e servirá de orientação para outra pesquisa de monitoramento da bacia do Baixo Itajaí-Açu.

REFERÊNCIAS

- AGEMIAN, Haig; CHAU, A.S.Y. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. The Analyst, v. 101, n. 1207, p. 761-767, out. 1976.
- ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. Chemical principles of environmental pollution. Londres: Blackie Academic & Professional, 1993. 291p.
- Bookman Press: Cobalt. Capturado em 16/10/200. On line. Disponível na Internet. [http:// www.bookman.com.au/vitamins/cobalt.html](http://www.bookman.com.au/vitamins/cobalt.html).
- BRICKER, Owen P. Environmental factor in the inorganic chemistry of natural systems: The estuarine benthic sediment environment. U.S. Geological Survey, v.56, 1998.
- BUFFLAP, Steven E.; ALLEN, Herbert E. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. Water Research, Great Britain, v. 29, n. 1, p. 165 -177. 1994.
- CHAPMANN, Peter M.; ALLARD, Patrick J.; VIGERS, Gary A. Development of sediment quality values for Hong Kong special administration region: a possible model for other jurisdictions. Marine Pollutin Bulletin. V. 38, n. 3, p. 161-169, 1999.
- CHAPMANN, Peter M.; MANN, Gary S. Sediment quality values and ecological risk assessment. Marine Pollution Bulletin. V. 38, n. 5, p. 339-344, 1999.
- DASKALAKIS, K.D.; O'CONNOR, T.P. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. Environmental Science Technology. v. 29, n. 2, p. 470 – 477, 1995.

DiTORO, D.M., et a.. Technical basis for the equilibrium partitioning method for establishing sediment quality criteria. *Environmental Toxicology and Chemistry*. n.11, p. 1541 – 1583, 1991.

Environmental Protection Compendium. Ambient water Quality criteria for Silver. Capturado em 19/08/2000. On line. Disponível na Internet [http:// www. Env. Gov. bc. Ca/epd/cpr/criteria/awqcfs.html](http://www.Env.Gov.bc.ca/epd/cpr/criteria/awqcfs.html).

EPA, United State Environmental Protection Agency. Contaminated sediments. Capturado na Internet em 31/08/2000. On line. <http://oaspub.epa.gov/eims/qrydetail.summary?dsid=1736>.

FELLENBERG, Gunter. Introdução aos problemas de poluição ambiental. EPV. São Paulo, 1980.

FERGUSSON, J.E. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, Pergamon Press, Oxford, 1990.

FLORENCE, T.M. The speciation of trace elements in water. Talanta Review. v. 29, p. 345 - 364, 1982.

FLORIAN, D., BARNES, R.M., KNAPP, G. Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. Fresenius Journal of Analytical Chemistry . v. 362, p. 558 - 565, 1998.

FREEDMAN, B. Environmental ecology – the ecological effects of pollution, disturbance and other stresses. Cap. 3. 2ed. Academic Press. San Diego. 1995.

HAWKES, Stephen J. What is a "Heavy Metal"?. Journal of Chemical Education. v. 74, n. 11, nov,1997.

HUANG, Chin Pao; O'MELIA, Charles R; MORGAN, James J. Aquatic Chemistry Interfacial and Interspecies Processes. American Chemical Society, Washington, DC, 1995.

JARVIS, Ian; JARVIS, Kym E. Plasma spectrometry in earth sciences: techniques, applications and future trends. Chemical Geological, Elsevier Sc. Publis. V. 95, p. 1 – 33, Amsterdam, 1992.

KEMP, A.L.; THOMAS, R.L. Cultural impact on the geochemistry of the sediments of Lakes Eric. Geoscience Canadian. v.33, p.191, 1976.

KUPCHELLA, Charles E., HYLAND, Margareth C. Environmental Science: Living within the System of Nature. p. 387 – 439. 2 ed. Allyn & Bacon, 1989.

KUZ'MIN, N.M. Sample Preparation in Environmental Analysis. Journal of Analytical Chemistry. v. 51, n. 2, p. 186 –193, 1996.

LOCATELLI, Clinio, TORSI, Giancarlo, ASTARA, Alberto. Heavy Metal Determination at Trace and Ultra trace Level in Sediments of a Lagoon Ecosystem (Ravenna, Italy). Annali di Chimica, v. 88, 1998.

LU, F.C. Basic toxicology: fundamentals, target organs and risk assessment. Ed.. p. 879-886. 3 ed. Taylor & Francis. Washintong, 1996.

MALO, Bernard A. Partial Extraction of Metals from Aquatic Sediments. U.S. Geological Survey, v. 11, n. 3, p. 277- 282. março, 1977.

MASUTTI, Mariana Beraldo. O Manguezal do Itacorubi como Barreira Biogeoquímica: estudo de Caso. Florianópolis: Universidade Regional de Santa Catarina, 1999. 199 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC, 1999.

- MAY, T.W, WIEDMEYER, R.H., BRUMBAUGH, W.G. et al. The Determination of Metals in Sediment Pore Waters and in 1N HCl : Extracted Sediments by ICP-MS. Atomic Spectroscopy, v. 18, n. 5, p. 133 -139, set/out, 1997.
- OHLWEILER, Otto Alcides. Fundamentos de Análise Instrumental. LTC. Rio de Janeiro, 1981. 485 p.
- MUDROCH, Alena; AZCUE, José M.; MUDROCH, Paul. Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments. Lewis Publishers: New York, 1996. 287 p.
- OCHIAI, E.I. Toxicology of metals and biological defense. Journal of Chemical Education. v. 72, n. 6, p. 472 - 484, 1995.
- PHUONG, P.K.; SON, C.P.N.; SAUVAIN, J.J. Contamination by PCB`s, DDT`s and heavy metals in sediments of Ho Chi Minh City`s Canals, Viet Nam. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. v. 60, p. 347 – 354, 1998.
- RAIS: Cadmium. Toxicology Summary for Cadmium. Capturado em 30/05/2000. On line. Disponível na Internet. <http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profile/cadmiun-c.shtml>.
- RAIS: Chromium. Toxicology Summary for Chromium. Capturado em 30/05/2000. On line. Disponível na Internet. http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/chromi_c.shtml.
- RAIS: Copper. Toxicology Summary for Copper. Capturado em 30/05/2000. On line. Disponível na Internet. http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/copper_c.shtml
- RAIS: Lead. Toxicology Summary for Lead. Capturado em 30/05/2000. On line. Disponível na Internet. http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/lead_c.shtml.

- RAIS: Mercury. Toxicology Summary for Mercury. Capturado em 30/05/2000. On line. Disponível na Internet http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/mercury_c.shtml .
- RAIS: Nickel. Toxicology Summary for Nickel. Capturado em 30/05/2000. On line Disponível na Internet. Disponível na Internet [http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/nickel and nickel compounds c V1.shtml](http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/nickel_and_nickel_compounds_c_V1.shtml)
- RAIS: Silver. Toxicology Summary for Silver. Capturado em 30/05/2000. On line. Disponível na Internet http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/silver_c_V1.shtml.
- RAIS: zinc. Toxicity summary for zinc and compounds. Capturado na Internet em 16/10/2000. On line. <http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profile/znc.shtml>.
- ROCHA, J.C., SARGENTINI Jr., E., TOSCANO, I.A.S. et al. Multi-method Study on Aquatic Humic Substances from the "Rio Negro"- Amazonas State/Brasil. Emphasis on Molecular-Size Classification of their Metal Contents. Journal of Brazilian Chemistry Society, v. 10, n. 3, p. 169-175, 1999.
- ROEVA, N.N., ROVINSKII, F.Ya., KONONOV, E. Ya. Special Features of the Behavior of Heavy Metals in Various Natural Environments. Journal of Analytical Chemistry, v. 51, n. 4, p. 352 – 364, 1996.
- ROSE, A.W., HAWKES, H.E. e WEBB, J.S. Geochemistry in mineral exploration, 2 ed. Academic Press, London, 1979. 657 p.
- SALAMONS, W; FÖRSTNER, U. Metals in hydrocycle. Springer-Verlag. New York, 1984. p. 349.

SANTOS, Eliane dos. Contribuição ao estudo de poluição ambiental por metais pesados: área do Banhado da Estiva dos Pregos. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1992. 125 p. Dissertação de Mestrado em Geografia.

SETTLE, Frank. Hand Book of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997. 995p.

SHINE, J.P., IKA, R.V. e FORD, T.E. Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metals contamination in New Bedford Harbor marine sediments. Environmental Science Technology. v.29, n.7, p. 1781-1788, 1995.

SILVA, Marcos Rivail da. Études potentiométriques e fluorimétriques des équilibres acido-basique et de la complexation avec les métaux de l'obsidien et des substances humiques. Contamination par les métaux des sédiments de l'île de Florianópolis (Brésil). Bordeaux – France. tese de Doutorado, 1996. 249 p.

SKOOG, Douglas A e LEARY, James J. Principles of instrumental analysis. 4 ed. 1992. Saunders College Publishing. New York, 1992. p. 700.

The United States Pharmacopeia, 22nd Revision; U.S. Pharmacopeial Convention Inc.: Rockville, MD, 1989.

VANDECASTEELE, C e BLOCK, C.B. Modern Methods for Trace Element Determination. John Willey & Sons. New York, 1997.

VANHAECKE, F. et al. Matrix effects corrections for ICP-MS. Talanta. v. 39. n.737, 1992.

Webster`s Third New International Dictionary, Unabridged, Merriam-Webster: Springfield, MA, 1986.

WIESE, S.B. O'Reilly; MACLEOD, C.L.; LESTER, J.N. A recent History of Metal Accumulation in the Sediments of Thames Estuary, United Kindom. Estuaries. v. 20, n. 3, p. 483 - 493. Set, 1997.