

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



TESE DE DOUTORADO

**CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL E INVESTIGAÇÃO DA
PRESENÇA DE METAIS TRAÇO NA COLUNA D'ÁGUA E NO
SEDIMENTO DO RIO PIRANHAS, SÃO BENTO, PARAÍBA**

Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros

SAPIENTIA ÆDIFICAT

Orientadores:

**Prof^ª Dr^ª Ilda Antonieta Salata Toscano
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL E INVESTIGAÇÃO DA
PRESENÇA DE METAIS TRAÇO NA COLUNA D'ÁGUA E NO
SEDIMENTO DO RIO PIRANHAS, SÃO BENTO, PARAÍBA**

Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito à obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração em Química Analítica.

Orientadores:

**Prof^ª Dr^ª Ilda Antonieta Salata Toscano
Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza**

João Pessoa, Outubro de 2010

B277c Barros, Sara Regina Ribeiro Carneiro de.
Caracterização ambiental e investigação da presença de metais traço na coluna d'água e no sedimento do Rio Piranhas, São Bento, Paraíba /Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros. – João Pessoa: [s.n], 2010.
115 f.; il.
Orientador (a): Ilda Antonieta Salata Toscano e Antônio Gouveia de Souza.
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN

1. Química analítica. 2. Metais Traço. 3. Sedimento-Rio Piranhas. 4. Águas naturais. 5. Rede de dormir.

UFPB/BC

CDU:543(043)

Caracterização ambiental e investigação ad presença de elementos-traço na
coluna d'água e sedimento do Rio Piranhas em São Bento-PB.

Aprovada pela banca examinadora:



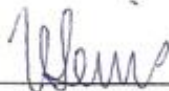
Prof.^a. Dr.^a. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora/Presidente



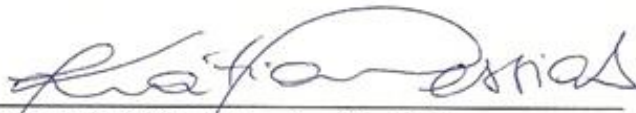
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2.^o. Orientador



Prof.^a. Dr.^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Examinadora



Prof.^a. Dr.^a. Valdinete Lins da Silva
Examinadora



Prof.^a. Dr.^a. Kátia Messias Bichinho
Examinadora



Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos
Examinador

Não sei se a vida é curta ou longa para nós,
mas sei que nada do que vivemos tem sentido,
se não tocarmos o coração das pessoas.
Muitas vezes basta ser: colo que acolhe,
braço que envolve, palavra que conforta,
silêncio que respeita, alegria que contagia,
lágrima que corre, olhar que acaricia,
desejo que sacia, amor que promove.
E isso não é coisa de outro mundo,
é o que dá sentido à vida.
É o que faz com que ela não seja nem curta,
nem longa demais,
mas que seja intensa, verdadeira,
pura enquanto durar.

Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.

Cora Coralina

*Ao conjunto de moléculas,
que através de “comunicação química”
faz seus alunos se sentirem vivos.*

*Minha querida e inesquecível
professora de química,*

Cláudia Becker.

Seus ensinamentos e sua amizade serviram de inspiração para minha chegada até aqui.

Dedico.

Agradecimentos

- * A Deus, pela minha vida, por tudo o que tenho e que sou;
- * Aos meus pais, Neto e Penha, pelo amor, cuidado e apoio que sempre me deram em toda a minha jornada e meus irmãos Samuel e Moisés, grandes companheiros nesta estrada da vida;
- * Aos professores Ilda Toscano e Antônio Gouveia, pela orientação, por acreditarem nesse trabalho até o fim, pelo apoio e incentivo;
- * À coordenação de Pós- Graduação em Química;
- * Ao CNPq pela bolsa concedida;
- * Aos colegas do LEQA, Mônica, Danilo, Célio, as “Danieles” e Wellington, pelo convívio agradável;
- * Aos alunos do curso de farmácia: Elton Falcão e Clarissa Maia, pela ajuda em campo e no laboratório, fundamental para o desenvolvimento com êxito deste trabalho;
- * À Professora Conceição Barreto pela amizade, companheirismo, pela ajuda durante toda a minha vida acadêmica, pelas discussões valiosas sobre este trabalho, pelas orações e vibrações em cada conquista;
- * Ao Professor Reinaldo Calixto pelo apoio para a realização deste trabalho, permitindo-me fazer as medidas quantitativas dos metais presentes nas amostras de sedimento em estudo no seu laboratório (LAATOM/PUC-RIO);
- * Aos colegas da PUC-RIO, Rodrigo e Carol pela ajuda na realização das medidas quantitativas dos elementos-traço nas amostras de sedimento no LAATOM;
- * À Professora Iêda pelas valiosas discussões sobre o trabalho e a generosa acolhida;
- * Ao Professor Sherlan, pela realização das medidas qualitativas com as amostras de águas do rio Piranhas;

- * À Professora Teresa Saldanha, pela colaboração em minha formação analítica e por ser quem sempre me serviu de exemplo ético dentro da academia;
- * Aos amigos do LAQA, Professor Luciano Farias, Paulo Henrique e Fátima pelo convívio agradável e amizade;
- * À amiga, Aline dos Anjos pelo apoio, companheirismo, por socorrer-me em momentos de desabafo e pelas discussões valiosas sobre este trabalho;
- * À amiga Luciana Medeiros (LCA) pelo incentivo, carinho, torcida e amizade ao longo desses 10 anos de convivência;
- * À amiga Flavia Vieira (LAATOM/PUC-RIO) pelas valiosas discussões sobre este trabalho e pelo companheirismo nos fins de semana no Rio de Janeiro;
- * Ao meu time de amigos infalíveis: Michelle Borba, Jorge Hino, Ladjane Fezans, Clara Bione, Luizângela Fonseca e Paulo Henrique. Obrigada por provarem de mim o mel e o féu e mesmo assim continuarem me amando;
- * Aos colegas do Departamento de Química Ladjane Sodré e Raul Rosehaim pela amizade e ajuda em vários momentos durante o desenvolvimento deste trabalho;
- * A todos os funcionários do Departamento de Química, em especial a Roberto, Maria (DQ) e Marcos Pequeno (PGQ);
- * Aos Professores do Departamento de Química, Márcia Pontieri, Suely Dias, M^a das Graças, Aldeíza, Afrânio, Zé Rodrigues e Socorro Brito pelos importantes ensinamentos durante minha formação acadêmica.

Resumo

Título: Caracterização ambiental e investigação da presença de metais traço na coluna d'água e no sedimento do Rio Piranhas, São Bento, Paraíba

Autora: Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ilda Antonieta Salata Toscano

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Devido à intensa atividade no ramo têxtil o Rio Piranhas, que atravessa o município de São Bento- PB, está servindo como esgotamento para os resíduos gerados nas etapas de branqueamento e tingimento dos fios, uma vez que as redes são fabricadas de maneira artesanal, muitas delas nos quintais das residências. Neste contexto, para este trabalho, foram coletadas amostras de água e sedimento em três pontos distintos do Rio Piranhas, com o objetivo de avaliar uma possível contaminação desses compartimentos resultante do despejo do efluente têxtil. Também foram determinadas os parâmetros físico-químicos oxigênio dissolvido (O.D), sólidos totais dissolvidos (STD), matéria orgânica (M.O), condutividade, pH e temperatura. Os resultados obtidos para estes parâmetros estão de acordo com os esperados para a localização do ambiente em estudo, onde o regime pluviométrico é marcado por extrema irregularidade. Uma análise qualitativa utilizando a técnica de voltametria foi realizada para indicar a presença de metais traço na água, essa análise mostrou a possível presença dos metais Zn, Pb e Cu. Em relação às amostras de sedimento, a análise quantitativa realizada através da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), mostrou que dentre os metais investigados, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni, o Cr e o Ni foram os que apresentaram maiores teores ao longo do período em estudo. Utilizando indicadores estatísticos de qualidade do sedimento, foi observado que Cr e Ni apresentaram valores que ultrapassaram o limite inferior TEL (valor guia canadense) indicando assim, um efeito deletério ocasional sobre a biota aquática do ambiente em estudo. Análises de componentes principais (PCA) utilizando como variáveis os parâmetros físico-químicos e as concentrações dos metais investigados, ressaltou a influência dos parâmetros STD e condutividade, M.O e pH no agrupamento dos dados e mostrou ainda que, as diferenças nos teores de metais entre os meses em estudo (período chuvoso e de seca) foram mais relevantes do que as diferenças entre os pontos de coleta investigados. A partir dos resultados e levando-se em conta os parâmetros medidos no trecho do rio, verificou-se que não há evidência de que o efluente têxtil até o presente momento, esteja afetando as características do Rio Piranhas.

Palavras-chave: redes de dormir, metais traço, águas naturais, sedimento.

Abstract

Title: Environmental characterization and investigation of the presence of trace metals in the water column and sediment of the Rio Piranhas, Sao Bento, Paraíba

Author: Sara Regina Ribeiro Carneiro de Barros

Advisor: Dr^a. Prof^a. Ilda Antonieta Salata Toscano

Co-Supervisor: Dr. Prof. Antônio Gouveia de Souza

Due to the intense activity in the textile business Piranhas River, which traverses the city of São Bento-PB is serving as the depletion for the waste generated in the steps of bleaching and dyeing of yarn, since the networks are made by artisans, many them in the backyards of residences. On this context, for this work, we collected water and sediment samples at three different points of the Piranhas, with the objective to evaluate a possible contamination of these compartments resulting from dumping of textile effluent. Were also determined the variables Dissolved Oxygen (DO), Total Dissolved Solids (TDS), OM (Organic Matter), Conductivity, pH and temperature. The results obtained for these parameters are consistent with those expected for the location of the environment under study, where the rainfall is marked by extreme irregularity. An analysis screening using the voltammetry technique was used to indicate the presence of trace metals in water, this analysis showed the possible presence of metals, Zn, Pb and Cu. Concerning the sediment samples, the quantitative analysis performed using the technique of ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) showed that among the investigated metals, Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Cr and Ni elements were those with higher levels during the study period. Using parameters of the sediment quality evaluators, it was observed that the metals Cr and Ni had values that exceeded the lower limit TEL (Canadian guideline value) thus indicating a deleterious made occasional on aquatic biota of the environment under study. Principal components analysis (PCA) using variables such as the physical-chemical parameters and concentrations of metals investigated, highlighted the influence of parameters and STD Conductivity, pH and organic matter in the grouping of data and also showed that the differences in metal contents between months in the study (rainy and dry) were more relevant than the differences between the sampling sites investigated. From the results and taking into account the variables measured along the river, it was found that there is no evidence that the textile wastewater at the moment, is affecting the characteristics of the Piranhas.

Keywords: hammocks, trace metals, natural waters, sediment

Índice de Figuras

Figura 3.1.	Interações bioquímicas/ biológicas que afetam a partição de metais traço (BATLEY, 1990).	18
Figura 3.2.	Partição de um metal no sistema aquático (KUNZ, 1994).	19
Figura 3.3.	Principais ganhos e perdas de oxigênio em ambientes aquáticos (FAST & LANNAN, 1992).	20
Figura 3.4.	Saturação do oxigênio dissolvido na água ao longo do dia, devido aos processos de fotossíntese e respiração (ARANA, 2004).	21
Figura 3.5.	Equilíbrio do carbonato aquoso a constante $p\text{CO}_2$. Água em equilíbrio com a atmosfera ($p\text{CO}_2 = 10^{-35}$ atm) e pH ajustado com base e ácido forte. Fonte: (STUMM & MORGAN, 1995)	26
Figura 3.6.	Estratificação do oxigênio dissolvido de um corpo de água (ARANA, 2004).	27
Figura 6.1.	Mapa do Estado da Paraíba e município de São Bento. Fonte: SIMIELLI, 2002.	56
Figura 6.2.	Localização dos pontos de coleta C, P e X ao longo do Rio Piranhas.	57
Figura 6.3.	Ponto de coleta C, a montante dos lançamentos.	58
Figura 6.4.	Ponto de coleta P (centro da cidade).	58
Figura 6.5.	Ponto de coleta X, no rio Piranhas, a jusante do ponto de lançamento de efluente.	59
Figura 6.6.	Amostrador de sedimentos.	60
Figura 6.7.	Esquema gráfico da etapa de extração.	61
Figura 6.8.	Membrana de micro-fibra de vidro imersa na mistura de ácido acético com cloridrato de hidroxilamina.	62
Figura 6.9.	Corantes utilizados para tingir os fios das redes em São Bento.	65
Figura 7.1.	Voltamogramas qualitativos do “pool” das amostras da fração A , das águas do Rio Piranhas.	74
Figura 7.2.	Gráfico dos escores de PC2 versus PC6 das 13 amostras de água referentes à fração A. CGP = Amostras do ponto CAGEPA; PNT = Amostras do ponto Ponte; XIQ = Amostras do ponto Xique-Xique.	75
Figura 7.3.	Gráfico dos pesos referentes aos escores da Figura 7.2.	76
Figura 7.4.	Gráfico de tendências da concentração do metal Cr em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM).	78
Figura 7.5.	Gráfico de tendências da concentração do metal Cu em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM).	78

- Figura 7.6.** Gráfico de tendências da concentração do metal Ni em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM). 79
- Figura 7.7.** Gráfico de tendências da concentração do metal Pb em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM). 79
- Figura 7.8.** Retirada do material sólido do fundo do rio Piranhas no ponto de coleta P (período de estiagem). 81
- Figura 7.9.** Gráfico dos escores das seis primeiras componentes principais para os dados auto-escalonados e com validação cruzada. 86
- Figura 7.10.** Gráfico dos escores das seis primeiras componentes principais para os dados auto-escalonados com validação cruzada utilizando os anos de coleta como variável de categoria. 87
- Figura 7.11.** Gráfico dos pesos das variáveis físico-químicas e concentração dos metais investigados referentes aos gráficos dos escores das Figuras 7.9 e 7.10. 87
- Figura 7.12.** Gráfico dos escores das variáveis físico-químicas com exceção da variável temperatura e concentração. 87
- Figura 7.13.** Gráfico dos pesos das variáveis físico-químicas com exceção da variável temperatura referente aos gráficos dos escores (Figura 7.12). 90

Índice de Tabelas

Tabela 1.	Concentração de oxigênio dissolvido e a vida aquática	21
Tabela 2.	Concentrações típicas dos principais íons (mg L^{-1}) na água do mar, água estuarina e água doce	23
Tabela 3.	Classificação dos sedimentos (CONAMA, 2004)	32
Tabela 4.	Valores-guias de qualidade de sedimento estabelecidos pelo <i>Canadian Council of Minister of the Environment</i>	37
Tabela 5.	Valores-guias de qualidade de sedimento. Limites ERL (“Effects Range-Low”) - ERM (“Effects Range-Medium”)	39
Tabela 6.	Esquemas de extração sequencial em sedimentos	41
Tabela 7.	Resultado das medidas dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas dos pontos de amostragem (C, P e X) ao longo do período de coleta	69
Tabela 8.	Teor médio da matéria orgânica presente nas amostras de sedimento para cada ponto de coleta	71
Tabela 9.	Teor dos metais investigados na análise semi-quantitativa dos corantes	73
Tabela 10.	Parâmetros de desempenho da metodologia para determinação de Cd, Cu, Cr, Pb e Ni, utilizando a técnica de ICP-MS. Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$	82
Tabela 11.	Teores dos metais Cd, Cu, Cr, Pb e Ni no sedimento de referência MESS-3, taxas de recuperação e os valores obtidos através da metodologia de extração com seus respectivos desvios padrão relativos, utilizando a técnica de ICP-MS	83
Tabela 12.	Teores em mg kg^{-1} dos metais investigados nas análises realizadas com as amostras X (mai/2009), X (jul/2009) e P (jul/2008) e suas réplicas	84

Lista de Abreviaturas

- CCME: Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente
CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
EM: Eletrodos modificados
ERL: Effects range-low
ERM: Effects range-medium
ETA: Estação de Tratamento de Água
ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
LAATOM: Laboratório de Absorção Atômica
LCA: Laboratório de Carvão Ativado
LEQA: Laboratório de Estudos em Química Ambiental
M.O: Matéria Orgânica
MOP: Matéria Orgânica Particulada
MPS: Material Particulado em Suspensão
O.D: Oxigênio Dissolvido
PCA: Análise de Componentes Principais
PEL: Probable Effect Level
PNRH: Plano Nacional de Recursos Hídricos
PUC-Rio: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
STD: Sólidos Totais Dissolvidos
TEL: Threshold Effect Level
UFPB: Universidade Federal da Paraíba
VGQS: Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos
VRA: Voltametria de redissolução anódica

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Lista de Abreviaturas	vi
Sumário	vii
1. Introdução	9
2. Objetivo Geral	15
2.1. Objetivos Específicos	15
3. Revisão Bibliografia	16
3.1. Distribuição de metais em ambientes aquáticos	16
3.1.1. Parâmetros físico-químicos da água	20
- Oxigênio Dissolvido	20
- Salinidade/Condutividade	22
- pH	24
- Temperatura	26
- Sólidos Totais Dissolvidos	27
3.2. Distribuição de metais em sedimentos ribeirinhos	28
3.2.1. Sedimentos	30
3.2.1.1. Matéria Orgânica (M.O) em sedimento	33
3.2.2. Índices de qualidade de sedimentos (Valore-Guia)	35
3.2.3. Métodos de extração de metais em sedimentos	39
4. Determinação de metais traço	42
4.1. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)	43
4.2. Voltametria	47
4.2.1. Voltametria de redissolução anódica (VRA)	49
5. Técnicas estatísticas de reconhecimento de padrões e dados ambientais	52
5.1. Análise de componentes principais (PCA)	53
6. Experimental	56
6.1. Local e pontos de coleta	56
6.2. Procedimentos de campo	59
6.3. Procedimento de laboratorial	60
6.3.1. Tratamento das amostras de amostras	60
6.3.1.1. Amostras de água	61
6.3.1.2. Amostras de sedimento	63
6.3.1.3. Amostras de corantes têxteis	64
6.3.2. Determinação do teor de metais traço	66
6.3.2.1. Amostras de corantes	66
6.3.2.2. Amostras de água	66
6.3.2.3. Amostras de sedimento	67
6.4. Análise estatística dos dados	67

7.	Resultados e Discussões	68
7.1.	Análises físico-químicas	68
7.2.	Teor de M.O nos sedimentos	71
7.3.	Análise semi-quantitativa dos corantes	72
7.4.	Determinação dos metais traço presentes na água	74
7.4.1.	Análise qualitativa e exploratória de metais traço presentes na água	74
7.5.	Análise quantitativa dos metais traço presentes nos sedimentos	77
7.5.1.	Desempenho do procedimento para a digestão ácida das amostras de sedimento	82
7.6.	Aplicação dos valores de referência de qualidade de sedimentos	84
7.7.	Análise exploratória dos dados	85
7.7.1.	Investigação da influência dos parâmetros físicos-químicos e concentração de metais na distinção entre os pontos de coleta	86
8.	Conclusões	91
9.	Propostas futuras	93
10.	Referências	94
11.	Apêndice	107

1. Introdução

As modificações na natureza, em todas as suas formas, geradas pela atividade humana, ameaçam a qualidade de vida do ser humano. Desde os tempos mais remotos o homem já lançava seus detritos na água, porém, esse procedimento não causava muitos problemas, pois os rios, oceanos e lagos tinham capacidade de autodepuração, pois as cargas recebidas não ultrapassavam esses limites (ROCHA *et al*, 2008). Com o aumento populacional e a Revolução Industrial houve um acréscimo do volume de detritos lançados nos corpos hídricos, muitas vezes, sem tratamento adequado. Como consequência, a capacidade de depuração natural do ambiente vem diminuindo frente ao aumento do lançamento de resíduos, e a população se vê cada vez mais exposta a sérios riscos à saúde.

A qualidade ambiental de um sistema aquático, bem como a distribuição de metais traço nos compartimentos (água, sedimento e biota), estão relacionados aos fatores bióticos e abióticos que regem o funcionamento de um ecossistema, cuja avaliação engloba características físico, químico e biológico (ESTEVES, 1998). Também, os aspectos climatológicos de uma região influenciam diretamente as características de um corpo d'água, podendo provocar sensíveis alterações no metabolismo das comunidades aquáticas. Um exemplo são os períodos de maior precipitação, quando pode ocorrer um aumento na turbidez, em função do grande aporte de material que é carregado pelas chuvas para os corpos d'água. Ainda, geralmente, o teor de oxigênio dissolvido diminui ou é totalmente consumido, quando a água recebe grandes quantidades de substâncias orgânicas biodegradáveis (CARMOUZE, 1994). Assim, as águas e o sedimento de ambientes fortemente impactados por atividades antrópicas, podem tornar-se ricas em matéria orgânica e metais. Esses metais geralmente encontram-se em baixas

concentrações, associados a outras espécies químicas, ligantes inorgânicos e orgânicos, que se adsorvem em colóides e/ou em matéria em suspensão. Quando lançados na água, dependendo das condições do meio, como pH e oxigênio dissolvido podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais (BUFFLE,1989). A maioria destes agentes complexantes exibe caráter polifuncional e polieletrólítico e apresenta uma gama de energias livres de complexação, labilidades e tamanho (coeficientes de difusão) controlando, por isso, a biodisponibilidade, a toxicidade e a mobilidade dos metais (TOSCANO, 1995; ROCHA *et al*, 1997).

Considerando que os organismos aquáticos tendem a acumular metais e contaminantes orgânicos em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima permitida pela legislação ambiental, há grandes riscos de contaminação na cadeia trófica.

Por tudo isto, o estudo do comportamento de metais em um ambiente aquático, deve ser capaz de definir a concentração de metal livre e complexado e ainda fornecer informações sobre a dinâmica do sistema aquático (TONIETTO *et al*, 2006).

O Estado da Paraíba está inserido na Região Hidrográfica do Atlântico Norte Oriental, que em 2007 apresentou a menor disponibilidade de água doce do país, cerca de 93 m³/s. Esta região é a que possui a situação mais crítica em relação à demanda e disponibilidade no país, com 91% de seus rios analisados classificados como possuindo situação muito crítica, crítica ou preocupante. Este fato deve-se principalmente à combinação de baixa pluviosidade e alta evapotranspiração. Também possui grande parte de seus rios analisados com qualidade bastante ruim quanto à relação entre carga orgânica lançada e carga assimilável. Dentre os rios analisados, 68% de sua extensão foram classificados com qualidade ruim ou péssima. A combinação da pouca

disponibilidade hídrica e baixos índices de coleta e tratamento de esgotos contribuem para comprometer a qualidade da água dos rios (ANA, 2010).

Localizada a 420 km da capital João Pessoa, a cidade de São Bento é a maior produtora nacional de redes de dormir. Com cerca de 30 mil habitantes, a cidade apresenta considerável fluxo de veículos e capital, possuindo mais de 300 pequenas, médias e grandes indústrias têxteis que fabricam aproximadamente 600 mil redes ao mês e consomem 12 milhões de kg de fio por ano em 1200 teares (GOVERNO DA PARAÍBA, 2006). O crescimento da manufatura de redes nesta região justifica-se pela sua localização estratégica, pois além de fazer parte do território paraibano, conta com excelente acesso por rodovia à região norte, e portanto, com menores custos relativos de transporte (ROCHA, 1983). A produção de redes em São Bento já cresceu tanto que se espalha por municípios vizinhos. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Pesquisas e Estatísticas (IBGE), 80% da população economicamente ativa do município vive diretamente da produção, comercialização e distribuição de redes. Habitantes de vários municípios do sertão paraibano compram redes em São Bento e se dirigem aos grandes centros urbanos do País e até a países vizinhos como Paraguai e Bolívia para revenderem o material e daí tirarem o sustento de suas famílias (GOVERNO DA PARAÍBA, 2006).

A Bacia Hidrográfica Piranhas-Açu está totalmente inserida no clima semi-árido nordestino e o principal rio da bacia é o Piranhas, de domínio federal, uma vez que nasce no município de Bonito de Santa Fé, no Estado da Paraíba, e segue seu curso natural pelo Estado do Rio Grande do Norte, desaguando no Oceano Atlântico, na costa potiguar. Trata-se de uma importante bacia para os Estados do Rio Grande do Norte e da Paraíba, pois é onde estão localizados a barragem Armando Ribeiro Gonçalves e o

sistema de reservatórios Coremas ou Mãe D'Água, considerados estratégicos para o desenvolvimento sócio-econômico desses Estados (ROCHA, 1983).

Como uma das características da região Nordeste é a intermitência dos seus rios, isto é, variação no volume hídrico, toda e qualquer conclusão a respeito da qualidade das águas deve levar em consideração as variáveis climatológicas, que influenciam as suas características físicas, químicas e biológicas.

A atividade têxtil é responsável pela geração de grande quantidade de efluentes com baixos níveis de degradação, por exemplo os corantes e, conseqüentemente, de difícil tratamento e disposição final. A degradação biológica tem tido sucesso em alguns casos, porém a baixa degradabilidade destes compostos tem resultado em níveis de degradação não satisfatórios. Esses resíduos apresentam grande potencial de poluição, principalmente quando lançados nos mananciais. Devido às suas características químicas, que lhe conferem grande estabilidade, são bastante persistentes no ambiente. Sua toxicidade varia com o grupo químico e a estrutura dos corantes, sendo os mais tóxicos os corantes à base de benzidinas e os catiônicos (SILVA *et al*, 2007).

Os processos têxteis são grandes consumidores de água e de corantes sintéticos, geradores de efluentes volumosos e complexos com elevada carga orgânica, aliada ao elevado teor de sais inorgânicos. Como resultado, é gerada uma quantidade considerável de água residuária colorida. Assim, a cor é o primeiro sinal de contaminação a ser identificado na água, indicando a provável presença de corante indesejável (CRINI, 2006). Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida no ambiente durante a síntese, processamento ou a aplicação. Isto é alarmante, considerando-se que essa perda representa um lançamento de 1,2 ton/dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à

incompleta fixação dos corantes (10-20% do corante não se fixa à fibra) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Para as fibras celulósicas, como o algodão e o rayon, são aplicados os corantes reativos, diretos, azóicos e sulfurosos (ABIQUIM, 2007). Os corantes reativos contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose. Os corantes reativos são muito usados pela propriedade de se ligarem às fibras têxteis por meio de ligações covalentes. Porém, sua proporção de fixação nos tecidos é variável, por volta de 60 a 90%, razão pela qual, quantidades significativas são descartadas nos efluentes aquosos (PELEGRINI *et al.*, 1999).

Há também os corantes pré-metalizados que são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tingimento, explora-se a capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras proteicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo na razão metal: ligante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) encontrado nos efluentes.

Os corantes são visualmente detectáveis e causam sérios problemas de natureza estética e de bioacumulação metálica nos corpos d'água receptores, mesmo quando

presentes em pequenas quantidades. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis são descartados nos efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. A remoção desses compostos dos efluentes industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. Sobretudo considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade etc. Por isso, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

A partir do exposto e levando em consideração a intensa atividade no ramo têxtil desenvolvida em São Bento, é possível que o Rio Piranhas que atravessa o município de São Bento, esteja servindo como esgotamento para os efluentes gerados nas etapas de branqueamento e tingimento dos fios, uma vez que as redes são fabricadas de maneira artesanal, muitas delas nos quintais das residências portanto, o aporte desses efluentes têxteis, cuja composição não é totalmente conhecida, pode trazer sérios danos ao meio ambiente.

Assim sendo, estudos sobre o impacto dessa atividade sobre o corpo hídrico e, de modo específico, sobre a partição de metais nos compartimentos água e sedimento do Rio Piranhas serão relevantes e valiosos para um diagnóstico ambiental da região.

2. Objetivo Geral

Avaliar o impacto do lançamento de efluentes da indústria têxtil sobre as características físico-químicas das águas e do sedimento do Rio Piranhas, nos limites municipais de São Bento-PB.

2.1. Objetivos específicos

- 1) Avaliar as características físico-químicas da água;
- 2) Determinar os teores dos metais presentes no sedimento do rio;
- 3) Investigar e avaliar possíveis alterações das características físico-químicas provocadas pela sazonalidade;
- 4) Utilizar metodologias para a quantificação de metais em amostras de interesse ambiental: sedimento;
- 5) Aplicar ferramentas quimiométricas para interpretação dos dados.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Distribuição de metais em ambientes aquáticos

Nas últimas décadas, a pesquisa sobre a presença de metais traço no ambiente foi estimulada por uma nova visão em relação à natureza, ao impacto crescente de atividades humanas no ambiente, e pelo progresso contínuo em Química Analítica, Química Ambiental e em Ecologia. Atualmente, podem ser quantificadas concentrações muito baixas de metais nos vários compartimentos dos ecossistemas, bem como as diferentes espécies químicas do metal podem ser identificadas (LIU *et al*, 2003; SODRÉ *et al*, 2004; SANTOS *et al*, 2008, ARAÚJO *et al*, 2010).

Uma dificuldade ainda presente centra-se na avaliação do papel das várias formas do metal nos ecossistemas naturais, principalmente com respeito às alterações qualitativas e quantitativas destas espécies, que podem ocorrer em função do tempo e das relações com os fatores ambientais (RAVERA, 2004).

Em sistemas aquáticos, apenas uma pequena fração do metal dissolvido existe na forma livre. A maior parte do metal está presente na forma de complexos solúveis com uma grande variedade de ligantes inorgânicos e orgânicos, ou adsorvida em colóides e/ou na matéria em suspensão (CAMPOS, 2009). Os órgãos legisladores responsáveis pelo meio ambiente referem-se, em sua grande maioria, à concentração total das formas químicas desses elementos. Contudo, esta concentração total não fornece informação a respeito do destino do elemento em termos da interação com o sedimento, de sua capacidade de absorção por membranas biológicas ou de sua consequência toxicológica.

Mudanças nas formas físico-químicas de um dado elemento podem significar alterações nas suas formas tóxicas para o ambiente. Como exemplo, o mercúrio inorgânico, que geralmente não é absorvido por membranas biológicas e,

consequentemente, possui baixo nível de toxicidade. No entanto, espécies de mercúrio, como metilmercúrio, são lipossolúveis, portanto, extremamente tóxicas para organismos aquáticos (WASSERNAM *et al*, 2001; PEDROSO, 2005).

O cobre assim como zinco e ferro, são importantes para a manutenção das principais atividades metabólicas atuando como micronutrientes para a maioria dos seres vivos (XUE & ZIGG, 1993). Porém, devido ao fato de serem bioacumuláveis quando acima de certos limites de concentração, podem ser tóxicos ao ecossistema aquático.

Desta forma, para se avaliar o impacto ambiental de um dado elemento é necessário conhecer sua distribuição química no ambiente em estudo e sua biodisponibilidade, que é a fração do metal que está disponível para ser assimilada pelos seres vivos (PAULSEN & AMY, 1993).

O conceito de metal biodisponível, geralmente, é confundido como sendo a fração tóxica do metal. Apesar da fração do metal em solução ser aquela que pode ser transportada através das membranas celulares e chegar ao interior da célula, os sintomas de toxicidade começam a se manifestar quando a concentração atinge níveis não tolerados pela célula. Os sintomas mais importantes de toxicidade são: a inativação química de enzimas e a ação como antimetabólitos agindo pela precipitação ou complexação com metabólitos essenciais (FÖRSTNER *et al*, 1995).

É importante salientar que a definição de material dissolvido e particulado é operacional e depende da porosidade do filtro utilizado para separar as duas frações. Assim, substâncias coloidais podem ser incluídas no material particulado ou em solução, conforme o material utilizado na filtração. Esta distribuição do metal entre a fase solúvel e a particulada é regida por características como pH, alcalinidade, matéria

orgânica dissolvida, sólidos em suspensão, oxigênio dissolvido e temperatura (JARDIM, 1983).

Estudar a partição de metais em ambientes aquáticos, significa procurar entender os processos biológicos e geoquímicos dos elementos neste ambiente. O ciclo biológico inclui a bioacumulação, bioconcentração, biodisponibilidade e toxicidade; e o ciclo geoquímico envolve o transporte, a adsorção e precipitação dos elementos no sistema aquático. A Figura 3.1, esquematiza alguns desses processos como sorção e dessorção, precipitação, dissolução etc.

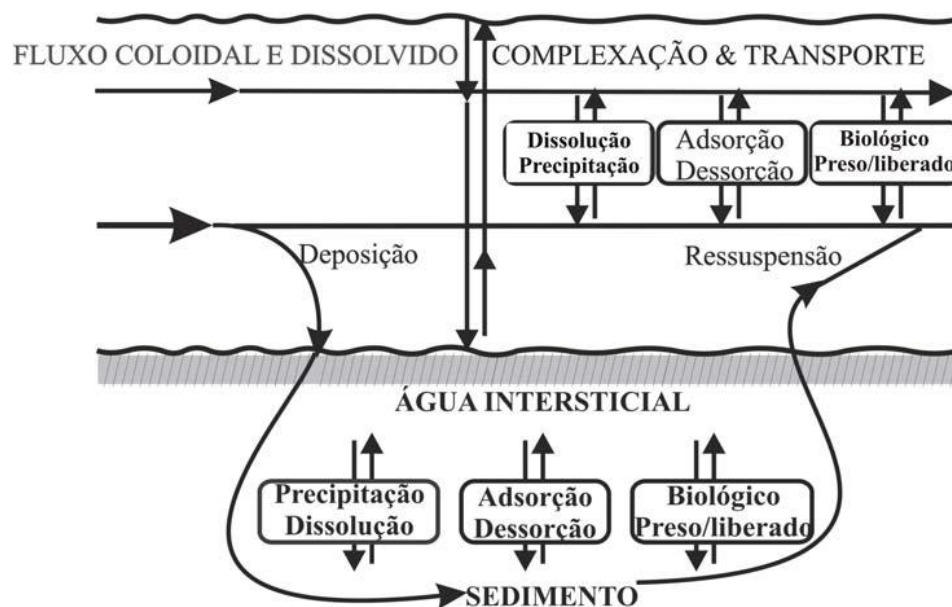


Figura 3.1. Interações bioquímicas/ biológicas que afetam a partição de elementos-traço. Fonte: (BATLEY, 1990).

Em águas superficiais, os metais traço estão presentes em uma grande variedade de formas químicas, em ambas as fases dissolvida e particulada, como:

- (i) espécies iônicas simples;
- (ii) elementos em estado de oxidação diferenciado;
- (iii) complexos lábeis (fracos);
- (iv) partículas coloidais adsorventes;
- (v) complexos lipossolúveis;

(vi) espécies organometálicas;

(vii) particulado (metais adsorvidos na superfície ou contidos dentro das partículas de argilas ou minerais) (BATLEY, 1990).

Quando um dado metal em nível traço está presente em um sistema aquático, pode distribuir-se em diferentes frações (Figura 3.2).

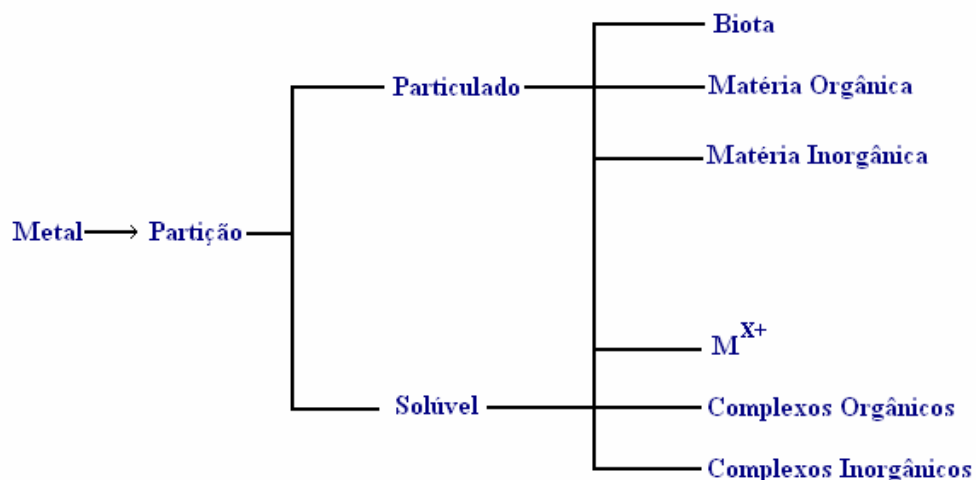


Figura 3.2. Partição de um metal no sistema aquático. Fonte: (KUNZ, 1994).

As formas do metal mais biodisponíveis em ordem decrescente são: metal na forma de íon hidratado, complexos orgânicos e inorgânicos lábeis e alguns complexos do metal que são lipossolúveis (TESSIER & CAMPBELL, 1987).

Pode-se concluir então que a concentração de metal total fornece pouca informação a respeito de sua biodisponibilidade, pois algumas formas podem estar fortemente combinadas com o material particulado ou dissolvido (não lipossolúvel) não sendo dessa forma assimiláveis e eventualmente tóxicas à biota (LAWLER *et al*, 1995).

3.1.1. Parâmetros físico-químicos da água

➤ Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido (O.D) é a variável físico-química mais importante quando se trata da avaliação da qualidade de sistemas hídricos, pois assume o papel de detector de impactos ambientais como eutrofização e poluição orgânica. Do ponto de vista ecológico, o teor de O.D é extremamente importante, pois é necessário para a respiração da maioria dos organismos que habitam o meio aquático.

Os corpos hídricos possuem duas fontes principais de oxigênio: fitoplâncton e plantas aquáticas através da fotossíntese e o próprio oxigênio atmosférico com a difusão, como mostra a Figura 3.3.

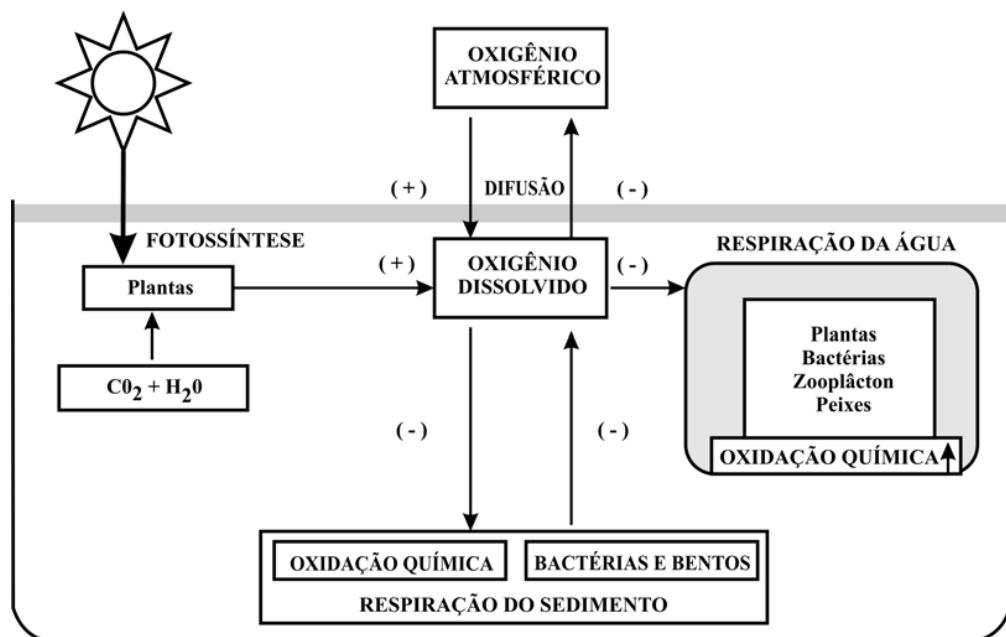


Figura 3.3. Principais ganhos e perdas de oxigênio em ambientes aquáticos. Fonte: (FAST & LANNAN, 1992).

Geralmente, este parâmetro diminui quando a água recebe grandes quantidades de substâncias orgânicas biodegradáveis encontradas, por exemplo, no esgoto doméstico, e em efluentes industriais, como no vinhoto e outros.

No estudo de Kepenyés & Váradi em 1984, foi observado que à medida que a quantidade de fitoplâncton aumentava, o ciclo diário de O.D era cada vez mais extremo, ou seja, as concentrações de O.D eram ainda mais baixas na madrugada e mais altas no início da tarde, como mostra a Figura 3.4. O aumento da quantidade do fitoplâncton causava a diminuição das concentrações de O.D conforme o aumento da profundidade da coluna d'água.

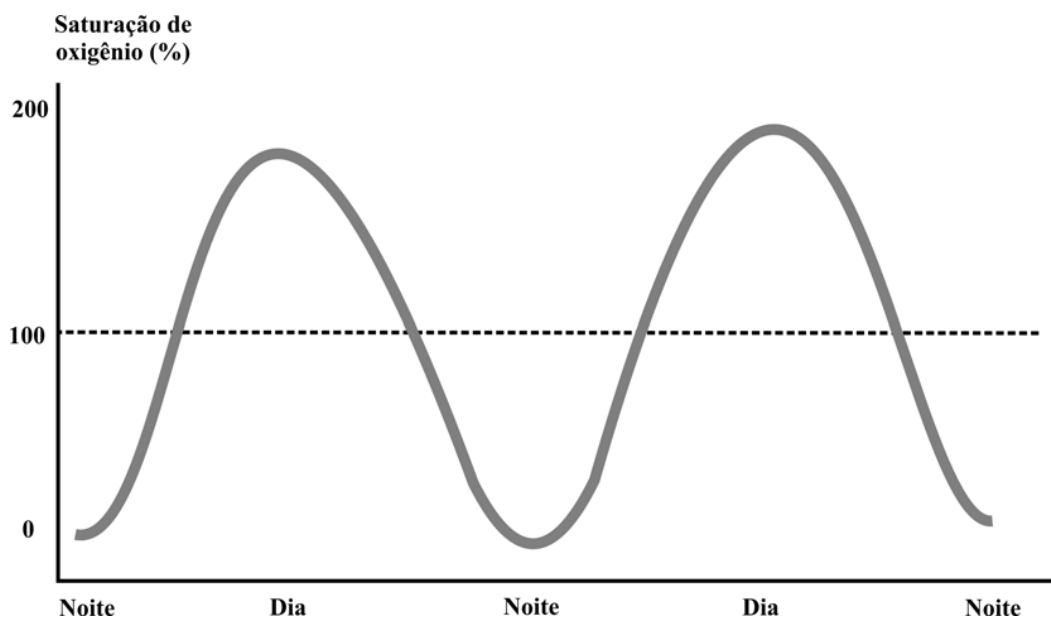


Figura 3.4. Saturação do oxigênio dissolvido na água ao longo do dia, devido aos processos de fotossíntese e respiração. Fonte: (ARANA, 2004).

Outro fator bastante importante é a relação da temperatura com a concentração dos gases dissolvidos nos sistemas aquáticos. A solubilidade do oxigênio em água depende da temperatura da água, da pressão parcial do gás na atmosfera e do conteúdo de sal da água. É importante salientar a diferença entre solubilidade do oxigênio, que é a concentração máxima de oxigênio dissolvido no equilíbrio a uma dada temperatura, e concentração de oxigênio dissolvido. Geralmente O.D não exprime a concentração de equilíbrio e está limitada pela solubilidade do oxigênio.

As altas temperaturas, a diminuição da solubilidade do oxigênio juntamente com o aumento da taxa de respiração dos organismos aquáticos, frequentemente, leva a

condições de grandes demandas de oxigênio, resultando em severa depleção do gás (Tabela 1). Em geral, ao nível do mar e à temperatura de 20°C, a concentração de saturação é de 9,1 mg L⁻¹ (CETESB, 2005).

Nos períodos de muita chuva, apesar da água ficar mais oxigenada devido à turbulência que ocorre na superfície da mesma, aumentando a assimilação do oxigênio da atmosfera, ocorre também um aumento da quantidade de partículas em suspensão oriundas da lixiviação do entorno e dos afluentes. Em consequência disto, ocorre um aumento no consumo de oxigênio através da decomposição, diminuindo os teores de oxigênio. Outros fatores influenciam a concentração e saturação do O.D nos ambientes aquáticos: quantidade de vegetação presente, intensidade luminosa e da sua penetração na coluna d' água, temperatura da água, quantidade da fauna e de outros fatores que venham consumir o oxigênio (BOYD, 1990).

Tabela 1. Concentração de oxigênio dissolvido e a vida aquática.

OD (mg L⁻¹)	Situação
Zero	Anoxia
1 a 2	Pobre
3 a 5	Razoável
7 a 14	Ótima

Fonte: (EPA, 2005)

➤ **Salinidade / Condutividade**

A salinidade é definida como a concentração total de íons dissolvidos na água e frequentemente é expressa em miligramas por litro (mg L⁻¹). A salinidade em água doce é considerada 0,0 mg L⁻¹. No entanto, em regiões áridas as águas podem conter salinidade elevada. Já a salinidade da água do mar varia entre 30,0 a 35,0 mg L⁻¹ enquanto que as das águas estuarinas pode variar de 0,0 a mais de 40,0 mg L⁻¹ (BOYD,1990).

Sete íons (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-) são basicamente os responsáveis pela salinidade da água (Tabela 2). Outras substâncias que estão dissolvidas na água contribuem muito pouco para a salinidade ou para os sólidos totais dissolvidos, entretanto, podem ser importantes do ponto de vista biológico (BOYD, 1990).

Tabela 2. Concentrações típicas dos principais íons (mg L^{-1}) na água do mar, água estuarina e água doce.

Íon	Água do Mar	Água Estuarina	Água Doce
Cloreto	19.000	12.090	6
Sódio	10.500	7.745	8
Sulfato	2.700	995	16
Magnésio	1.350	125	11
Cálcio	400	308	42
Potássio	380	75	2
Bicarbonato	142	156	174
Outros	86	35	4
Total	34.558	21.529	263

Fonte: (BOYD, 1990)

A condutividade de uma água é a expressão numérica da sua capacidade de conduzir a corrente elétrica (BÉCKER, 2001). Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ encontrados em água doce indicam ambientes impactados. A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (CETESB, 2008).

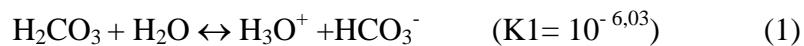
➤ pH

O potencial hidrogeniônico é um importante parâmetro nos ambientes aquáticos e sua relação com os animais do meio está diretamente ligada a efeitos sobre o metabolismo e processos fisiológicos (ALVES & MELLO, 2007).

Em geral, o pH de águas ribeirinhas não impactadas de maneira significativa por atividades antrópicas, encontra-se entre 7 e 8 (BORSATTO *et al*, 2010), e frequentemente, o fitoplâncton presente nesses ambientes desenvolve-se usando o CO₂ para o processo de fotossíntese.

Utilizando um modelo muito simples podemos verificar as características do equilíbrio do CO₂. Tal modelo consiste na utilização de água pura em equilíbrio com uma fase gasosa em sistema aberto, contendo certa pressão de CO₂. A variação do pH pela adição de uma base ou ácido forte simula a variação natural do pH em um sistema natural.

As equações do equilíbrio para este sistema são:



Neste sentido, as concentrações no equilíbrio das espécies individuais do carbonato podem ser expressas em função do pH e da pressão parcial do CO₂ na atmosfera.

Utilizando a lei de Henry e o equilíbrio $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$, temos a expressão:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_H p\text{CO}_2 \quad (3)$$

Aplicando o logaritmo na expressão acima, temos:

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3] = \log K_H \log p\text{CO}_2 \quad (4)$$

Fazendo uso dos valores de pressão parcial de CO₂ na atmosfera e com o valor de K_H, encontramos:

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3] = -1,5 + (-3,5) = -5,0 \quad (5)$$

O que nos diz que a concentração de H₂CO₃ não varia com o pH. Agora considerando as concentrações de [HCO₃⁻]:

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log K_1 = \text{pH} + \log [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (6)$$

$$= -6,3 + \text{pH} - 5,0 = -11,3 + \text{pH}$$

Mostrando que a concentração de [HCO₃⁻] é influenciada pelo pH.

Verificando agora [CO₃²⁻], temos:

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log K_2 / [\text{H}^+] + \log [\text{HCO}_3^-] \quad (7)$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log (K_2 K_1 / [\text{H}^+]^2) + \log [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (8)$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log K_2 + \log K_1 + 2 \text{pH} + \log [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (9)$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = -10,3 - 6,3 + 2 \text{pH} - 5,0 \quad (10)$$

Ou seja, a concentração da espécie [CO₃²⁻] é dependente do pH e em um gráfico desta concentração contra o pH tem uma inclinação de 2 unidades e cruza com a [H₂CO₃] quando pK₁ + pK₂ = 2 pH (pH = 8,3) (STUMM & MORGAN, 1995).

Desta forma, a Figura 3.5 reflete o equilíbrio do CO₂ em águas naturais.

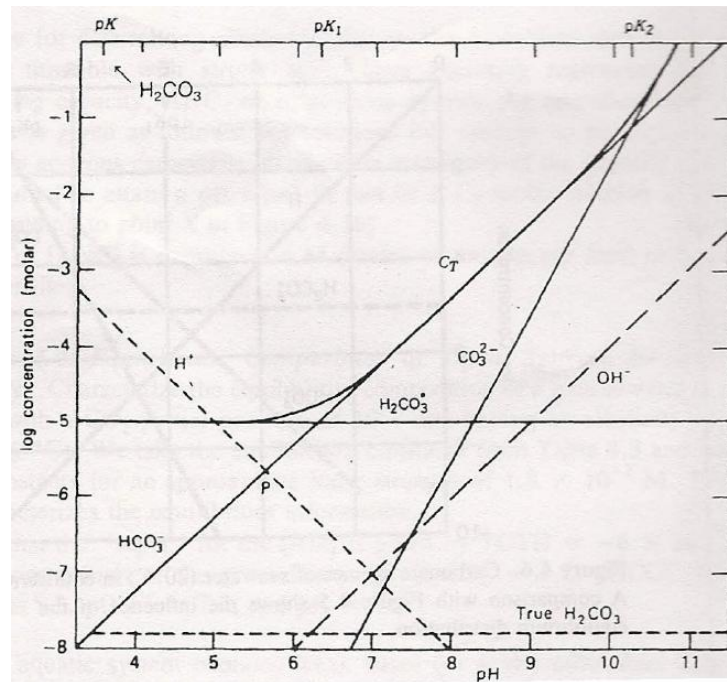


Figura 3.5. Equilíbrio do carbonato aquoso a constante $p\text{CO}_2$. Água em equilíbrio com a atmosfera ($p\text{CO}_2=10^{-3.5}$ atm) e pH ajustado com base e ácido forte. Fonte: (STUMM & MORGAN, 1995).

➤ Temperatura

A temperatura é geralmente o parâmetro mais determinado devido à facilidade com que pode ser medido. Segundo Hardy (1984), a temperatura é um dos principais limitantes em uma grande variedade de processos biológicos, desde a velocidade de simples reações químicas até a distribuição ecológica de uma espécie animal.

Alguns fenômenos físicos, químicos e biológicos que ocorrem em um corpo hídrico têm origem na incidência da luz solar, cuja principal consequência é o aquecimento da água. Diante da capacidade de penetração da radiação solar em decorrência do nível de concentração da comunidade clorofilada e a quantidade de partículas suspensas ao longo da coluna d'água, verifica-se a ocorrência de um fenômeno chamado estratificação térmica, que ocorre quando a diferença de

densidade entre a camada superior e inferior é tão grande que o vento não é capaz de misturá-las. Durante o fenômeno de estratificação térmica, a camada superior é chamada de epilímnio e a inferior de hipolímnio, termos utilizados em Limnologia. O estrato entre o epilímnio e o hipolímnio caracteriza-se por ampla diferença de temperatura, sendo conhecido como termoclina (Figura 3.6).

A incidência de luz no epilímnio faz com que a fotossíntese das plantas, principalmente do fitoplâncton, seja favorecida, resultando em maior presença de OD na camada superficial do ambiente aquático, em relação às camadas mais profundas da coluna d'água.

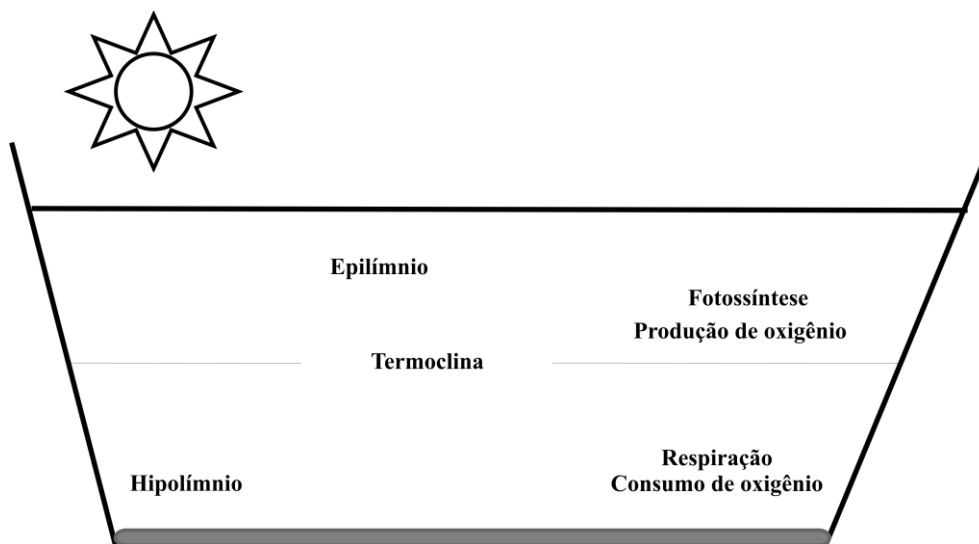


Figura 3.6. Estratificação do oxigênio dissolvido de um corpo de água.

Fonte: (ARANA, 2004).

➤ Sólidos Totais Dissolvidos

O teor de sólidos totais dissolvidos (STD) consiste nos resíduos que permanecem num recipiente após evaporação de uma amostra e secagem numa determinada temperatura. O STD é um parâmetro importante, pois está diretamente relacionado aos parâmetros O.D, pH e taxa de fotossíntese. Um elevado valor de STD pode ser

prejudicial para algumas espécies, pois dificulta a fotossíntese e conseqüentemente reduz o teor de O.D (BÉCKER, 2001).

3.2. Distribuição de metais em sedimentos ribeirinhos

Os minerais presentes na crosta terrestre são as fontes primárias de metais para o ambiente. Os elementos químicos liberados não são formados e nem destruídos, mas redistribuídos por diferentes tipos de mecanismos. Conseqüentemente, estes elementos não são encontrados uniformemente disseminados nas camadas mais superficiais da crosta e nem mesmo entre os seus vários compartimentos, como rochas, solos e sedimentos marinhos e continentais (SMITH & HUCK, 1999). Os sedimentos são sólidos suspensos ou depositados que atuam como o principal componente de uma matriz que foi ou é susceptível ao transporte pelas águas. São parte essencial, integral e dinâmica das bacias hidrográficas, incluindo estuários e zonas costeiras. Sua origem está associada ao intemperismo e erosão de rochas e solos das porções mais altas da área de drenagem e possuem um valor ecológico, social e econômico (FÖRSTNER, 2004). Do ponto de vista ecológico é importante ressaltar que o sedimento é fonte de recursos energéticos para o compartimento biótico e é o componente-chave para o estudo de integridade ecológica destes ambientes (MOREIRA & BOAVENTURA, 2003).

Em ambientes aquáticos, os íons metálicos e os metalóides podem estar distribuídos entre as fases solúveis em água, coloidal, material em suspensão e uma grande proporção dessas espécies é incorporada aos sedimentos de fundo (FILGUEIRAS *et al*, 2004).

De um modo geral, os sedimentos têm uma alta capacidade de reter espécies químicas orgânicas e inorgânicas. Menos de 1% das substâncias que atingem um sistema aquático são dissolvidas em água e, conseqüentemente, mais de 99% são estocados no compartimento sedimentar (FÖRSTNER *et al.*, 1995). Quando este compartimento não sofre ação antrópica, os elementos traço estão principalmente ligados aos silicatos e aos minerais primários e, portanto, com baixo grau de mobilidade. Já aqueles elementos químicos incorporados a partir da atividade antrópica, apresentam maior mobilidade e estão ligados a outras fases do sedimento, como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos (LENA *et al.*, 2007). Diferentes fatores como a gênese dos sedimentos e os processos que controlam o transporte e a redistribuição dos elementos, como adsorção, dessorção, precipitação, solubilidade e floculação, determinam o comportamento desses ambientes (SAHUQUILLO *et al.*, 2002).

Tipicamente para sistemas envolvendo interações solução/sólido, o termo mobilidade reflete o fluxo dos metais em um certo meio, que contém tanto fatores aceleradores como inibidores de processos. Os fatores aceleradores abrangem efeitos de diminuição de pH, variação redox, complexação inorgânica e orgânica, e transformações de espécies mediadas microbiologicamente, tal como a biometilização. Entre os fatores inibidores de processos estão os físicos: adsorção, sedimentação e filtração; e os mecanismos químicos como: complexação e precipitação; e os biológicos os associados com processos de membrana, que poderão limitar a transformação de metais, por exemplo, de raízes de plantas para brotos e frutas (BROEKAERT *et al.*, 1991).

A avaliação da mobilidade metálica pode ser realizada sob três aspectos diferentes:

1. considerando as variações de todas as espécies ao longo da trajetória de um elemento através do sistema água e sedimento (chamada especiação no sistema por completo);
2. considerando a distribuição das espécies elementares em uma seção crítica dentro do sistema ou em seu fluxo (especiação em partes do sistema). Ex.: estudar os efeitos sobre a biota;
3. especificando algumas espécies dominantes no ambiente em estudo com efeitos inibidores ou aceleradores como pH, pH₂S na fase dissolvida e propriedades de superfície da fase sólida, cujo objetivo é generalizar processos de distribuição e transformação típica (BROEKAERT *et al*, 1991).

Por tudo isso, o estudo da associação química dos metais presentes no sedimento pode dar indicações da liberação e possível mobilidade destas substâncias na interface sedimento/água por processos metabólicos com efeitos tóxicos sob determinadas condições ambientais. Além disso, o conhecimento dos tipos de ligação de diferentes metais no sedimento pode ser a chave para a detecção de fontes específicas de poluição no sistema aquático (LIMA *et al*, 2001 *apud* FÖRSTNER, 1977).

3.2.1. Sedimentos

No ambiente aquático, o compartimento considerado mais significativo em concentração de metais é representado pelos sedimentos e, por esse motivo, são muito utilizados como material de amostragem, tanto em pesquisa de prospecção mineral como em estudos ambientais (COTTA *et al*, 2006, AXTMANNE & LUOMA, 1991). Ao refletirem a qualidade do sistema e o desenvolvimento histórico de parâmetros hidrológicos e químicos, os sedimentos são particularmente úteis na identificação, no

monitoramento e no controle de fontes de poluição (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

O sedimento é por definição, todo material não consolidado constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão (MUDROCH & MACKNIGHT, 1991). Esses processos, por sua vez, atuam sobre diversos tipos de rochas e/ou seus produtos de intemperização (MOREIRA & BOAVENTURA, 2003).

Os processos intempéricos não envolvem transporte mecânico significativo; dessa maneira, o resultado de uma rocha intemperizada não é ainda um sedimento, mas um manto de alteração *in situ*, no qual se inclui uma camada superior de solo constituído pelo que se pode chamar de “partículas” da rocha-mãe e do próprio solo. A partir do momento em que esta partícula começa a sofrer transporte mecânico na superfície, passa a constituir uma partícula sedimentar (que em geologia é sinônimo de grão) (GIANNINI & RICCOMINI, 2000).

O sedimento é constituído basicamente por (BOSTELMANN, 2006):

- água intersticial que preenche os espaços entre as partículas, equivalendo a cerca de 50% do sedimento;

- material inorgânico, rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes da erosão natural do material da crosta terrestre;

- material orgânico que ocupa pequeno volume, mas é um componente importante, por conta da característica de sorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes;

- material de origem antrópica.

De acordo com a classificação granulométrica, os grãos podem ser classificados conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos sedimentos.

CLASSIFICAÇÃO	Phi (Φ) *	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

Fonte: (CONAMA, 344/04). *Phi (Φ): unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento.

Segundo classificação granulométrica da Resolução CONAMA 344/04, as concentrações de poluentes presentes no sedimento são determinadas utilizando partículas menores que 2 mm. A troca de íons entre a coluna d'água com o sedimento aumenta na fração de argila, não só pela existência de uma maior área superficial, como também porque nesta fração existem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions (CONAMA, 2004).

Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo (LEMES *et al*, 2003). O sedimento de fundo corresponde à fração com maior quantidade de elementos traço quando comparada com frações granulométricas maiores, mostrando grande interação na superfície do mesmo. As superfícies sólidas finamente divididas tendem a ter um excesso de energia em sua superfície, devido ao desbalanceamento das forças químicas que ocorrem nas superfícies dos átomos, íons e moléculas. O valor desta energia superficial pode ser diminuído pela redução da área superficial que, normalmente, é

acompanhada pela agregação de partículas ou por adsorção de espécies presentes no soluto (FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

Para Furtado e Petrucio (1998), sedimentos predominantemente arenosos caracterizam-se por apresentarem reduzida concentração de carbono orgânico. Já, ao contrário, as partículas finas, compostas por argila e silte, apresentam maior teor de carbono orgânico e, conseqüentemente, maior tendência de adsorver compostos orgânicos hidrofóbicos e metais.

Dependendo da forma pela qual o metal se liga ao sedimento, é possível detectar se o mesmo se acumula ou é liberado para o meio (FÖRSTNER, 1984). A fração de metais mais fortemente ligada ao retículo cristalino dos minerais no sedimento tem sido considerada como inerte, de forma que os metais traço não são solubilizados para o meio pelos processos físico-químicos comuns. Este caráter de fixação ou remobilização vai definir o tempo de residência dos metais traço no sedimento, dependendo do ecossistema considerado. O sedimento já foi considerado um compartimento de acumulação para espécies contaminantes. Alguns pesquisadores (BEVILACQUA *et al*, 1996; WANG *et al*, 1991; THOMA *et al*, 1993), revelam, contudo, que estas espécies são geralmente liberadas dos sedimentos, podendo contaminar a água. Assim outros sistemas ambientais, que mesmo após muito tempo das fontes ativas de poluição terem sido eliminadas, podem ser atingidos. Em conseqüência, a contaminação de sedimentos é um grande problema ambiental em todo o mundo (LIMA *et al*, 2001).

3.2.1.1. Matéria orgânica (M.O) em sedimento

A matéria orgânica de sedimentos comuns pode ser predominantemente carbonífera ou betuminosa, ou uma mistura de ambos (MELENDEZ & FUSTER, 1978; MELENDEZ & FUSTER, 1984). Um efeito imediato do aumento do teor da matéria

orgânica em sedimentos é o incremento dos sítios de adsorção, diminuindo a concentração na fase aquosa e gasosa do poluente. Esta adsorção pode ser afetada por dois fatores: a hidrofobicidade do poluente e a fração da matéria orgânica presente no sedimento (conteúdo de carbono orgânico). De acordo com Mackay e colaboradores (1985), muitos compostos hidrofóbicos podem ser fortemente adsorvidos.

Segundo Förstner e Wittmann (1981), as substâncias orgânicas dissolvidas são capazes de:

- (1) complexar metais e aumentar a solubilidade destes;
- (2) alterar a distribuição entre as formas oxidadas e reduzidas dos metais;
- (3) reduzir a toxicidade do metal e alterar a disponibilidade para a vida aquática;
- (4) influenciar a extensão para o qual os metais são adsorvidos na matéria suspensa;
- (5) afetar a estabilidade do metal contaminante coloidal.

Sedimentos ricos em matéria orgânica, tais como os de zona costeira, são boas fontes de metais ressolubilizados e representam um enriquecimento desses elementos devido à labilidade da matéria orgânica particulada (MOP) (LIBES, 1992).

A M.O geralmente interage com os metais traço, provavelmente pela formação de complexos estáveis, que são adsorvidos sobre a matéria orgânica sólida acompanhada de sedimentação. Este mecanismo provoca a remoção de alguns metais traço existentes na coluna d'água para o sedimento (DREVER, 1997; MOREL & HERING, 1993).

Estudos realizados por Silva e Vitti, (2008) para avaliar o fracionamento de metais em níveis traço em solo contaminado antes e após o cultivo de arroz, evidenciaram que o teor de Pb na fração trocável do solo não cultivado e cultivado, manteve-se constante, enquanto que na fração ligada à matéria orgânica ocorreu pequeno aumento após o cultivo. Este resultado pode ser explicado sob evidências de

que a matéria orgânica do solo forma quelatos de baixa solubilidade com o Pb (LINDSAY, 1972). Já em relação ao metal Zn constatou-se que a matéria orgânica retém este elemento muito fortemente quando comparado a retenção de Zn na fase trocável. Esse comportamento também foi evidenciado por SANTOS *et al.* (2003).

3.2.2. Índices de qualidade de sedimento (Valores-Guia)

Como visto anteriormente, o sedimento é depósito e fonte de contaminantes antrópicos que agem negativamente sobre a biota aquática e prejudicam muitos dos usos potenciais dos corpos d'água.

Valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS) são valores químicos numéricos, concentrações, que servem como base para se avaliar a qualidade do sedimento quanto à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas à biota (CHAPMAN *et al.*, 1996).

As primeiras abordagens para avaliar a qualidade do sedimento levavam em conta o incremento dos metais em relação ao que seria natural, ou seja, aos níveis pré-industriais. Esses valores precisam ser estabelecidos regionalmente, uma vez que a geologia do local é determinante na concentração natural dos metais traço. No entanto, uma questão crucial na avaliação da qualidade dos sedimentos é determinar se os contaminantes ali presentes estão ou não causando efeito adverso à biota, ou seja, se existe simplesmente contaminação ou se existe poluição (CHAPMAN *et al.*, 1996). Diferentemente do que acontece na coluna d'água, os valores químicos de qualidade de sedimentos são difíceis de serem estabelecidos, pois neste as relações são muito complexas e os fatores que afetam a biodisponibilidade são numerosos. Além disso,

diferenças regionais, como geologia, climatologia, profundidade, pH, influenciam na decisão de valores numéricos.

No Brasil não existem VGQS regulamentados e validados por órgãos ambientais oficiais. Os estudos são baseados apenas nas concentrações de contaminantes no sedimento. Alguns resultados são baseados na comparação entre as concentrações químicas encontradas e os valores de referência e teste de toxicidade (bioensaios). O Projeto QualiSed (UFSCar, UNICAMP e CETESB) foi pioneiro no país no desenvolvimento de um estudo para a geração de bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos. No entanto, o banco de dados disponível no país, mesmo com os dados gerados por este projeto, é ainda muito pequeno (SILVÉRIO, 2003).

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) faz uso de 34 indicadores de qualidade de sedimento (CETESB, 2004). Os mais representativos são os seguintes:

⇒ *Indicadores físicos*: granulometria, pH e umidade;

⇒ *Indicadores químicos*: resíduos, alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco; pesticidas organoclorados (aldrin, BHC, clordano, DDE, DDT, dieldrin, endosulfan, endrin, heptaclor, heptacloro epóxido, lindano, metoxiclor, mirex, TDE e toxafeno) e bifenilas policloradas;

⇒ *Indicadores hidrobiológicos*: bentos;

⇒ *Indicadores toxicológicos*: ensaios de toxicidade aguda/sub-letal com o anfípodo *Hyalella azteca* e ensaio de mutação reserva (conhecido como teste de Ames).

Duas principais linhas de pensamento surgiram para avaliar a qualidade de sedimentos nos últimos 20 anos (BURTON, 2002). A primeira, com abordagem estatística, tinha como objetivo gerar um valor-guia (químico) para a classificação do

sedimento. Já a segunda se baseava no equilíbrio de partição entre o sedimento e a água intersticial levando em conta a biodisponibilidade dos metais traço.

Os modelos estatísticos incluíram as concentrações de metais com as frequências de ocorrência de efeito adverso observados em organismos-teste, tanto *in situ* como em laboratório, para gerar um teor limite teórico abaixo dos quais as populações de organismos estariam protegidas. Dessa linha de abordagem os “efeitos limiaries”, estabelecidos pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME,1999) fazem parte: Threshold Effect Level (TEL) e Probable Effect Level (PEL). Esses valores, na Tabela 4, foram obtidos por meio da análise da compilação de dados de efeito e não-efeito para cada composto individual.

Baseados na probabilidade de ocorrência de efeito deletério sobre a biota, o menor limite TEL representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O limite PEL representa a concentração acima da qual é freqüentemente esperado o citado efeito adverso para os organismos. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos. A adoção desses valores teve caráter meramente orientador na busca de evidências da presença de contaminantes em concentrações capazes de causar efeitos deletérios, sobretudo com relação à toxicidade para a biota (CETESB, 2005).

Tabela 4. Valores-guias de qualidade de sedimento estabelecidos pelo CCEM.

Metais	TEL (mg Kg⁻¹)	PEL (mg Kg⁻¹)	Metais	TEL (mg Kg⁻¹)	PEL (mg Kg⁻¹)
Arsênio	5,9	17	Cromo	37,3	90
Cádmio	0,6	3,5	Mercúrio	0,17	0,486
Chumbo	35	91,3	Níquel*	18,0*	35,9*
Cobre	35,7	197	Zinco	123	315

Adaptada de CCEM, 1999

Segundo a CETESB (2005) quando necessária a investigação de substâncias não listadas na Tabela 4, os seus valores orientadores serão previamente estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Existindo dados sobre valores basais (valores naturais reconhecidos pelo órgão ambiental competente) de uma determinada região, estes deverão prevalecer sobre os valores da Tabela 4, sempre que se apresentarem mais elevados.

Em 2008, Fhoehner & Martins utilizando os valores guias TEL-PEL para avaliar a contaminação de sedimentos em seis pontos de amostragem no Rio Barigüi- Curitiba, pelos metais Zn, Pb, Ni, Cu, e Cd utilizando espectrometria de absorção atômica com chama (AAS), constataram que apenas o Zn apresentava valores acima do limite TEL nos três últimos pontos de coleta. Esses valores foram justificados pela presença de indústrias que utilizavam processos galvânicos em suas atividades a montante dos três últimos pontos e o efeito de carreamento de zinco presente no solo como fertilizante agrícola.

Em 2009, Saraiva e seus colaboradores avaliaram a qualidade do sedimento da sub-bacia do Ribeirão do Espírito Santo em quatro estações de amostragem durante os anos de 2005 e 2006 com base em critérios geoquímicos e utilizando os valores de referência do CCME. Após a quantificação dos metais Cd, Cu, Pb, Ni e Zn através da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), esses pesquisadores obtiveram valores de concentração para os elementos abaixo do limite TEL para todos os elementos investigados, com exceção do Cd em um dos quatro pontos de coleta.

Outro critério utilizado para avaliar a qualidade dos sedimentos com relação aos poluentes químicos é o critério americano estabelecido por LONG e seus colaboradores em 1991, que utilizou dados químicos e biológicos e realizou estudos de campo em

sedimentos marinhos e estuarinos. Com os resultados estabeleceu dois limites e três faixas para definir a qualidade dos sedimentos: o *effects range-low* (ERL), que indica o limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos; o *effects range-medium* (ERM), indicando que os sedimentos provavelmente são tóxicos, quando algum elemento metálico ultrapassa esse valor e a faixa maior que o ERL e menor que o ERM indica que os sedimentos possivelmente são tóxicos. Na Tabela 5, encontram-se os níveis ERL e ERM para alguns metais traço.

Tabela 5. Valores-guias de qualidade de sedimento. Limites ERL (“Effects Range-Low”) - ERM (“Effects Range-Medium”).

Elemento	ERL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ERM ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cd	1,2	9,6
Cr	81,0	370,0
Hg	0,15	0,71
Ni	20,9	51,6
Pb	46,7	218,0
Zn	150,0	410,0
Cu	34,0	270,0

Fonte: (HORTELLANI *et al*, 2007)

3.2.3. Métodos de extração de metais em sedimentos

Em águas naturais, o material particulado pode conter inúmeras substâncias e materiais capazes de complexar ou adsorver metais, tais como argilas, oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (HARSH & DONER, 1984; HONEYMAN & SANTSCHI, 1988), partículas orgânicas bióticas ou abióticas (WARREN & HAACK, 2001; BRUNLAND *et al*, 1991), além de sólidos inorgânicos recobertos por matéria orgânica (GRASSI *et al*, 2000 e SHI *et al*, 1998). A distribuição de metais traço em águas naturais, exerce um papel importante no conhecimento das condições que controlam a sua distribuição, permitindo avaliar até que ponto um determinado metal pode ser convertido para formas biodisponíveis (MEYLAN *et al*, 2004).

De acordo com Förstner e Wittmann (1983), em 1967 foram feitos os primeiros ensaios para estabelecer uma metodologia para extração de metais em sedimentos e verificar as principais formas de ligação desses metais. Para isto, fizeram uso de ácido acético diluído e agentes redutores, como por exemplo, hidroxilamina hidrocloreídrica 1 mol L^{-1} , para avaliar como metais traço se encontravam incorporados no sedimento pelágico, por ferro-manganês e carbonatos. O passo seguinte envolveu o uso de agentes oxidantes, como um meio de determinar a quantidade de matéria orgânica e sulfitos.

Atualmente muitos autores aplicam diferentes tipos de procedimentos para a extração de metais traço ligados ao sedimento: a extração simples, com um tipo de ácido (NOVOZAMSKY *et al*, 1993; BEVILACQUA, 1996; GATTI, 1997); e a extração sequencial que faz uso de diferentes tipos de ácidos e concentrações variadas (DAVIDSON *et al*, 1994; DAUS *et al*, 1995; GONZALEZ *et al*, 1994; KRAUSER *et al*, 1995; URASA & MACHA, 1996).

Sob condições operacionais definidas, os métodos analíticos de extração sequencial têm sido aplicados com a proposta de se avaliar a distribuição dos metais nas diferentes formas que compõem o sedimento, tendo em vista o comportamento, a reatividade e o destino dessas espécies nos ambientes aquáticos (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Os métodos de extração sequencial consistem em submeter uma determinada amostra de sedimento sob condições de extração em etapas cada vez mais enérgicas (tipos de reagentes, concentração, tempo e temperatura). As frações obtidas dizem respeito à proporção do metal que está associada a uma referida fase geoquímica, como demonstrado na Tabela 6. Os procedimentos desenvolvidos por Tessier (1977) *apud* Rauret (1998) e modificados por Förstner (1984) são os mais utilizados na literatura e estão esquematizados na Tabela 6.

Tabela 6. Esquemas de extração sequencial em sedimentos.

ETAPAS	1	2	3	4	5
Tessier	MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹ (pH 7)	Acetato de Sódio 1 mol L ⁻¹ (pH 5)	NH ₂ OH. HCl 0,04mol L ⁻¹ 25% ácido acético	H ₂ O ₂ 8,8mol L ⁻¹ HNO ₃ /Acetato de Amônio	HF/ HClO ₄
Fase	Trocável	Carbonato	Óxidos (Fe/Mn)	Matéria orgânica e sulfito	Fase residual - sílica
Förstner	Acetato de Sódio 1mol L ⁻¹ (pH 5)	NH ₂ OH. HCl 0,1 mol L ⁻¹	Acetato de Amônio/H ₂ O ₂ 0,1mol L ⁻¹ (pH 3)	H ₂ O ₂ 8,8 mol L ⁻¹ (pH 7) Acetato de Amônio	HNO ₃
Fase	Trocável +carbonato	Facilmente reduzível	No escuro moderamente reduzível	Matéria orgânica + sulfito	Fase residual - sílica

Fonte: RAURET (1998)

Rauret, em 1998, avaliou os métodos comumente utilizados nas extrações simples e sequenciais, encontrando problemas relacionados às baixas concentrações dos analitos e principalmente quando o extrator fraco é usado.

No que diz respeito à extração sequencial de metais traço em sedimentos, entende-se que na *fase trocável* a dupla camada elétrica estabelecida na superfície do sedimento seja controlada principalmente pelo pH da superfície e pela força iônica do meio. Dessa forma, sais neutros, como MgCl₂, NaNO₃ ou mesmo NH₄Oac, são comumente escolhidos para extrair metais, por deslocamento de sítios de adsorção. Na *fase ligada a carbonatos*, o uso de tampão acetato tem sido incorporado em praticamente todos os procedimentos de extração. Apesar da eficiência de extração verificada nos experimentos, são encontrados também elevados níveis de ferro e manganês nas soluções extratoras. Esses efeitos, segundo os autores, são estritamente dependentes da preservação das condições redox durante o procedimento analítico, devido à reatividade das fases Fe/Mn (II), o que sugere um controle rigoroso nesta etapa de extração. A *fase de metais ligados a óxidos facilmente redutíveis* é composta de óxidos cristalinos de

Fe/Mn e oxidatos não cristalinos. Visando uma diferenciação entre essas espécies químicas, óxidos e oxidatos, uma extração com ênfase na fração de óxidos facilmente redutíveis utilizando, por exemplo, uma solução de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) esclarece satisfatoriamente o grau de associação dos metais presentes nesta fase. Já a ***fração de sulfetos e matéria orgânica*** avalia a distribuição dos metais em função das suas afinidades por sulfetos ou matéria orgânica, através de um ataque químico aos componentes oxidáveis dos sedimentos. E finalmente a ***fração residual*** não é considerada importante nas transformações diagenéticas recentes, mas possibilita estabelecer o balanço final dos metais na extração (KERSTEN & FÖRSTNER, 1989).

4. Determinação de metais traço em amostras ambientais

Nos últimos anos, vários pesquisadores publicaram artigos científicos referentes ao estudo do comportamento de metais em sistemas aquáticos e em sedimentos. Em 2009, Borba e colaboradores, estudaram a especiação do arsênio inorgânico e determinaram a concentração de arsênio total em águas subterrâneas coletadas no interior de minas localizadas no Quadrilátero Ferrífero, no estado de Minas Gerais. Em 2010, Araújo e colaboradores determinaram a concentração de mercúrio total em sedimentos marinhos da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro e evidenciaram um enriquecimento de mercúrio em sedimentos oriundos de amostras coletas em maior profundidade, demonstrando a importância da fração silte-argila, já que existe um aumento dos sedimentos de granulometria fina nas isóbatas mais profundas.

Apesar do estudo metais traço em ambientes naturais estar em evidência, um dos maiores desafios para o estudo do comportamento de metais em amostras ambientais está na complexidade dessas matrizes, por apresentarem muitas espécies em

concentrações abaixo do nível de detecção das técnicas empregadas. Embora as concentrações de cada espécie sejam muito baixas, contribuem de forma significativa para a contaminação da biota aquática, além de colaborar para o desequilíbrio do sistema aquático.

Alguns dos problemas predominantes associados à determinação experimental são a sensibilidade e a abertura da amostra (obtenção das diferentes frações). A sensibilidade é um problema particular nesse tipo de amostra onde as concentrações das espécies individuais são realmente muito baixas. Quanto às frações, estas podem variar de acordo com a técnica usada e por isso o perfil da partição obtida é dependente do método utilizado.

4.1. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

Cada vez mais a técnica de ICP-MS tem sido empregada na determinação direta de metais traço em amostras ambientais, por oferecer sensibilidade suficiente para permitir determinações de metais traço, tais como Pb, Hg, Zn, Cu, Cr, Ar, Se, V (MENEGÁRIO & GINÉ, 1998; CARVALHO *et al*, 2005; CAMPOS *et al*, 2009), além de fornecer informações sobre a composição isotópica desses elementos.

Bastos e Patchineelam (2000), estudaram a distribuição dos metais Fe, Co, Cr, Ni e Cu em amostras de sedimento de mangue localizado no norte do Amapá e que não estaria sendo influenciado por atividades antrópicas, utilizando a técnica de ICP-MS. Através de uma extração sequencial avaliaram o teor de metais associados à fração reativa e pirita. Uma campanha foi realizada em dois pontos de coleta (estação 1 e 2) e a concentração dos metais foi avaliada em diferentes profundidades (0-2), (2-5), (5-10) e (10-15) cm onde foram investigados os teores de metais associados à fração reativa e (0-10), (10-20) e (20-30) cm onde foram investigados os teores de metais associados à

fração ligada à pirita. Os resultados mostraram que, dentre os metais investigados, Cu foi a espécie química que apresentou as maiores concentrações na fração reativa, na estação 1 na profundidade (5-10) cm e na estação 2 nos primeiros dois centímetros. Na fração ligada à pirita a estação 1 apresentou resultados onde o metal Ni apresentou um teor mais elevado nos primeiros 10 cm, seguido do metal Co com maiores concentrações nas profundidades de (10 a 30) cm. Na estação 2 os teores de Ni foram maiores nos primeiros 20 cm e em profundidades maiores o metal Cu foi determinado em maior quantidade. Diante dos resultados, concluíram que a maior concentração dos metais associados à fração reativa sugere uma maior biodisponibilidade do metal Cu e que os resultados obtidos em relação à fração de metais ligados à fração pirita seria um reflexo da interação metal/pirita local que possui condições mais sulfídricas.

Campos e colaboradores (2009) quantificaram os metais Pb, Hg e Zn nos compartimentos água e sólidos em suspensão do Igarapé do Sabino-Maranhão, utilizando a técnica de ICP-MS. Os autores selecionaram 5 pontos de coleta onde o segundo ponto localizado no médio curso do Igarapé recebia o aporte de efluentes do Aterro da Ribeira. As amostras de água foram coletadas mensalmente no período de fev/06 a jan/07 e pré concentradas através de uma coluna preenchida com resina Chelex 100, onde os metais presentes na água foram retidos e posteriormente eluídos em solução de HNO_3 4 mol L^{-1} . O eluato recolhido foi encaminhado para a análise por ICP-MS onde pode-se constatar que, dentre os metais investigados, Pb foi o que apresentou maiores concentrações ao longo do período estudado tanto nas amostras de água quanto nos sólidos em suspensão. Nos meses de março, abril, setembro e outubro de 2006, os teores de Pb estiveram acima do nível máximo estabelecido pela legislação brasileira (Resolução CONAMA n. 357/05). Os metais Zn e Hg também apresentaram teores que ultrapassaram o limite permitido pela legislação brasileira no compartimento água. Os

resultados obtidos foram preocupantes, no que se refere à manutenção da qualidade dos recursos hídricos e da biota do Igarapé do Sabino, onde foi detectado um quadro de degradação que contribui para o desequilíbrio do ecossistema aquático local, embora ainda não se trate de um corpo hídrico com visíveis sinais de eutrofização.

A técnica de ICP-MS é baseada na separação e posterior contagem de íons formados quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio. É uma técnica multielementar e extremamente sensível, sendo a sensibilidade para cada elemento essencialmente uma função de sua primeira energia de ionização. A separação dos íons é feita eletronicamente, através da razão m/z , onde m é a massa do íon e z a sua carga. Para evitar interferências, sempre que possível procura-se selecionar isótopos do elemento cuja razão m/z não seja sobreposta pela razão do isótopo de algum outro elemento. Assim, quando a formação de íons monovalentes é otimizada, obtém-se, após a detecção, um espectro relativamente simples. Essa otimização é conseguida pelo controle da temperatura do plasma, dependente do potencial da rádio-frequência aplicado e pelo controle da temperatura do plasma, dependente da potência e vazão do gás de nebulização (MONTASER & GOLIGHTLY, 1992).

Os íons formados são coletados e transferidos ao sistema de separação do instrumento. A coleta é feita pela passagem dos íons através do orifício de dois cones distantes um centímetro um do outro, sendo a região entre eles, a interface, mantida a uma pressão de aproximadamente 1 torr. A temperatura na interface é bem mais baixa, ficando situada entre 100 e 200 °C. A geometria e o arranjo dos cones, amostrador e *Skimmer* são projetados de forma a descartar uma parte substancial do material vindo do plasma e, assim, evitar a saturação do sistema. Como a tocha do plasma fica em uma região com pressão ambiente e na interface essa pressão é cerca de 1 torr, essa diferença

causa a aceleração das partículas, expansão ultrassônica, aumentando a probabilidade de colisão com formação de íons complexos. Esses íons, além de reduzirem a eficiência do processo, podem ser responsáveis por interferências devidas a íons poliatômicos, quando a sua razão m/z for muito próxima ($< 0,6$ u) à de um elemento a ser determinado. O alinhamento dos orifícios dos cones aliado à sua geometria reduzem esse efeito, uma vez que promovem o descarte de parte radial e periférica do fluxo que atravessou o primeiro cone, onde a velocidade atingida e, conseqüentemente, a probabilidade de colisão são maiores. Por outro lado, a expansão ultra-sônica juntamente com a queda na temperatura causam uma espécie de congelamento do equilíbrio iônico, o que permite a seqüência do processo (MONTASER & GOLIGHTLY, 1992).

Os íons que passaram através do orifício de *Skimmer* têm energias cinéticas, trajetórias, velocidades e massas diferentes e seu feixe contém fótons e átomos neutros. Portanto, o feixe deve ser focalizado e os fótons e átomos neutros removidos antes de ser submetido à separação de massas. O feixe focalizado é transferido ao separador ou analisador de massas, que funciona em um vácuo na faixa de 10^{-5} torr e consiste de barras paralelas, nas quais é aplicado um potencial de rádio-frequência e um potencial de corrente contínua (duas a duas). A variação desses potenciais leva à situação onde somente íons com uma determinada razão m/z têm uma trajetória homogênea e conseguem atravessar o quadrupolo. O conjunto dessas situações, que ocorrem em frações de milisegundos, permite uma análise sequencial eficiente e muito rápida. Cada razão m/z separada atinge o detector, onde é contada sob a forma de pulsos elétricos de curtíssima duração, que são amplificados para produzir o sinal médio, intensidade, para cada elemento de interesse (MONTASER & GOLIGHTLY, 1992).

No que se refere a utilização da técnica de ICP-MS para a determinação de metais em amostras de interesse ambiental, Montaser (1998) destaca a eficiência do HNO_3 como agente “ideal” para oxidação de matéria orgânica, especialmente quando empregado em altas temperaturas, pois resulta em menores interferências espectrais em ICP-MS quando comparado com outros agentes oxidantes (p.ex., água régia, ácido perclórico, ácido sulfúrico). Entretanto, a presença deste ácido pode afetar a eficiência de transporte do analito, visto que a concentração do ácido influencia a geração e o transporte do aerossol (BASTOS, 2005). Altas concentrações de ácido podem também reduzir a temperatura do plasma, alterando assim a estabilidade do próprio plasma e, por conseguinte, influenciar negativamente a exatidão, precisão e repetitividade dos resultados analíticos obtidos. A elevada concentração de HNO_3 residual, cerca de 10% v/v nas soluções de decomposição diluídas (1+9), pode levar à formação de moléculas poliatômicas contendo os átomos de N e O (VIEIRA, 2008).

4.2. Voltametria

O desenvolvimento de procedimentos analíticos que permitam determinar concentrações baixas de íons metálicos em águas naturais e/ou residuárias é de extremo interesse e vem sendo objeto de estudo recente em química analítica. A técnica de voltametria tem se mostrado uma ferramenta viável no que diz respeito à análise de metais em níveis traço em matrizes ambientais, tendo em vista a sua crescente aplicação como técnica instrumental de análise, sendo citada em vários artigos que tratam da quantificação metálica no meio ambiente (GRASSI *et al*, 2004; SHEFFER *et al*, 2007; CARVALHO *et al*, 2008; CHOOTO, 2010).

FISCHER *et al.* (1999) conseguiram determinar chumbo e cádmio através da técnica Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) com um eletrodo de filme de mercúrio. Tiveram dificuldades na formação do filme de mercúrio por falta de reprodutibilidade e dificuldade de remoção eletroquímica. Para solucionar o problema colocaram o filme de mercúrio na presença de tiocianato, para que o filme fosse inteiramente removido após cada varredura. Foram otimizados as seguintes condições analíticas: pH, composição do eletrólito, o tempo e o potencial de deposição. As condições ótimas foram encontradas para a concentração da solução de tiocianato de 5 mM e o pH de 5,6. Nestas condições o limite de detecção (3σ) foi de 5 pM para o cádmio e de 8 pM para o chumbo (desvios padrões de 1,7% e de 2%) usando um tempo de depósito de 5 min. O método foi aplicado com sucesso na determinação de cádmio e chumbo em águas de lago e amostras certificadas de água do mar após a digestão em UV.

GHONEIM *et al.* (2000) estudaram a determinação simultânea de onze elementos, entre os quais Cu em amostras de água, por VRA, utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente. A utilização de uma mistura de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com NaCl $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi recomendada pelos autores para uma melhor separação e resolução, entre picos de Cu, Sb, Bi, diminuindo assim uma certa interferência na determinação de Cu.

Em trabalhos mais recentes como o desenvolvido por Carvalho e colaboradores (2008), as técnicas de VRA e de redissolução catódica, foram utilizadas devido a sua grande sensibilidade e seletividade na determinação de metais presentes em amostras de água e fluidos biológicos. Entretanto, a M.O presente nesse tipo de matriz compromete a determinação da concentração de metais devido à formação de complexos estáveis e inertes à detecção. Para reduzir a interferência da M.O, Carvalho realizou uma etapa de

pré-tratamento nas amostras utilizando um sistema de irradiação UV com uma fonte de radiação de alta energia- 400 W.

A eficiência do sistema construído foi investigada através de experimentos de recuperação para as espécies metálicas Zn (II), Cd (II), Pb (II), Cu (II), Al (III) e Fe (III) em amostras de urina humana e água de rio. Os resultados de recuperação obtidos para as amostras ambientais quando essa matriz foi irradiada, foi de 100 % de recuperação para todas as espécies químicas investigadas. No entanto, na ausência de irradiação a recuperação foi satisfatória apenas para o elemento Zn, cerca de 109,8%. Para as espécies Pb e Cu a recuperação foi de 59,8 e 46,2% respectivamente, pois esse metais estavam parcialmente complexados com as substâncias húmicas presentes na matriz em análise. Já a determinação voltamétrica de Cd, Al e Fe não foi possível ser feita na amostra não-irradiada, devido à interferência do ácido húmico causada pela forte complexação deste com os metais em solução.

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente em uma curva da expressa pela corrente versus o potencial, chamada de voltamograma.

Como a área dos dois eletrodos é diferente, o microeletrodo se polariza, isto é, assume o potencial aplicado a ele. O eletrodo de referência, por possuir uma área grande, não se polariza, mantendo o seu potencial constante. O microeletrodo é

comumente feito de um material inerte, como ouro, platina, carbono ou mercúrio. E quando o microeletrodo é constituído de um eletrodo gotejante de mercúrio, a técnica é chamada de polarografia (ALEIXO, 2003 *apud* PLAMBECK, 1982; WANG, 1985; SKOOG *et al*, 1992).

4.2.1. Voltametria de redissolução anódica (VRA)

Um processo bastante utilizado pelos químicos analíticos quando a concentração do analito a ser determinada é muito pequena, é a pré-concentração da amostra. Em instrumentação analítica, umas das técnicas que utiliza esse processo é a VRA, adequada para a determinação de metais em níveis traço em matrizes ambientais.

Nesta técnica, a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição o potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Essa etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que essa última consiste na redissolução, ou seja, o retorno à solução da espécie anteriormente depositada (SKOOG *et al*, 1992).

ENSAFI e ZAREI (2000) usaram a técnica de VRA para a determinação simultânea do Cd (II), Ni (II) e do Co (II), usando 2-amino-ciclopenteno ditiocarboxilato de amônio como agente complexante seletivo. As varreduras que continham a resolução dos três picos de correntes correspondentes aos metais foram obtidas em amostras sintéticas e reais de água de rio. Os picos das correntes de redução dos metais foram separados distintamente por 200 mV ou mais, permitindo sua determinação sobre uma larga escala das concentrações. Estes metais foram quantificados em concentrações acima de $1,33 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ Cd(II), $8,51 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ Ni(II) e $3,39 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ Co(II). A influência do pH, concentração do ligante,

faixa de varredura, tempo de concentração e do potencial aplicado foram estudados. A concentração e o RSD foi de $1,78 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ e 2,5% para o Cd(II); $3,40 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ e 2,7% para o Ni(II) e $1,7 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ e 3,3% para o Co(II).

SPANNO e colaboradores (2005) desenvolveram um microeletrodo modificado de filme de grafite para determinar por VRA traços e ultra traços do íon de Tl^+ em soluções aquosas em pH 3,5, na presença da solução de EDTA $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O método proposto, validado e testado no nível de ultra traços em amostras de águas, mostraram baixos limites de detecção e de quantificação ($0,01$ e $0,03 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) e uma excelente capacidade para determinar também o analito na presença de um excesso muito elevado de íons interferentes. Além disso, a larga escala das linearidades, a ausência de polarização, o pouco tempo requerido para cada medida e o baixo custo da instrumentação necessária são fatores adicionais que suportam a aplicação do método como uma ferramenta de seleção na determinação direta da espécie iônica do tálio em amostras ambientais.

O desenvolvimento de eletrodos modificados (EM), tem tido crescente aplicação nas áreas de ciências e tecnologia (COX & CUMMINGS, 1996; WANG, 1991) tais como o desenvolvimento de pesquisas na área eletrocatalise, síntese eletroorgânica, conversão de energia solar e, principalmente, em eletroanálise e sensores químicos. O EM é construído adicionando-se espécies quimicamente ativas imobilizadas no substrato do eletrodo, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação do eletrodo normalmente confere a este as características físico-químicas (reatividade, seletividade etc.) do modificador, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações. Nesse aspecto, são encontradas na literatura diversas

revisões que descrevem as diferentes estratégias para construção de eletrodos modificados (COX & CUMMINGS, 1996; ROSATTO *et al.*, 2001). A introdução da pasta de carbono e suas primeiras aplicações estão relacionadas com o grupo de Adams (1958) que estudou algumas características básicas e algumas aplicações para os eletrodos de pasta de carbono. No final da década de 70 surgiram vários trabalhos empregando modificações dos eletrodos, sendo o início dos anos 80 um marco na história dos eletrodos de pasta de carbono modificados, quando se desenvolveu um sensor modificado com dimetilglioxima para a determinação de íons Ni (II) (RAVICHANDRAN & BALDWIN, 1981). Neste trabalho, verificou-se que o uso de um reagente seletivo clássico proporcionou aumento significativo da seletividade do eletrodo. A superfície dos eletrodos de pasta de carbono é muito complexa, com muitas possibilidades de interações. O líquido orgânico aglutinante serve para fixar a pasta ao eletrodo, preencher as cavidades entre as partículas de grafite e “isolar” o mesmo do contato com soluções aquosas; além de ser eletroinativo, possuir baixa volatilidade e não conter impurezas (PEREIRA *et al.*, 2002).

5. Técnicas estatísticas de reconhecimento de padrão e dados ambientais

Dados ambientais são caracterizados por uma inerente variabilidade causada por fatores naturais, antropológicos, temporais, espaciais e até erros experimentais (EINAX, 1997) e por isso técnicas quimiométricas são úteis na caracterização da qualidade das águas, por exemplo, e sua variabilidade especial e temporal causada por fatores naturais ou antrópicos (SINGH, *et al.*, 2004).

A obtenção de dados ambientais envolve a medida de vários parâmetros (variáveis) em várias amostras (objetos). Para a avaliação de dados multidimensionais

são aplicados métodos quimiométricos multivariados. A observação individual das diversas variáveis monitoradas em um ambiente aquático, por exemplo, pode mostrar resultados significativos sobre o ambiente e sua condição original, bem como auxiliar na caracterização do impacto sofrido pelo meio. Cabe salientar que a análise univariada não é capaz de fornecer informações que permitam inferir sobre as diferentes interações entre essas variáveis, perdendo-se assim, informações relevantes que refletem melhor as características do conjunto de dados. Considerando essa natureza multivariada dos dados ambientais e a interdependência entre as variáveis estudadas, as técnicas de análise quimiométricas multivariadas mostram-se uma poderosa ferramenta no tratamento desses dados. Tal fato é facilmente comprovado pela vasta coleção de artigos na área (ZIMMERMANN *et al*, 2001; KAZI *et al*, 2009; YABE *et al*, 1998).

5.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise por componentes principais consiste em projetar os objetos (pontos), na direção do espaço dimensional das variáveis que contenham a maior quantidade de informação (variância) possível. Como resultado, obtém-se um novo sistema de eixos ortogonais denominados componentes principais (PC's) que permite separar a parte sistemática dos dados do ruído aleatório. Como as primeiras PC's contêm a maior variância dos dados, é possível representar as informações mais relevantes do conjunto de dados usando um número pequeno de componentes (MASSART *et al*, 1997; WISHART *et al*, 1978). Por outro lado, as informações irrelevantes (ruído nos dados) aparecem nas últimas componentes principais (SOUZA, 2007).

A PCA é uma ferramenta muito útil no tratamento de dados ambientais devido à característica sempre multivariada destes dados e devido ao volume de informação coletada. Como a PCA baseia-se em variáveis latentes (combinações lineares das

variáveis originais), às vezes a interpretação dos dados pode tornar-se mais difícil. Entretanto, as variáveis latentes revelam informações não perceptíveis a partir das variáveis originais.

Atualmente, vários trabalhos utilizam a análise multivariada (PCA) para elucidar processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem em águas naturais (TONIETTO, 2006).

Em 2005, Sodré e colaboradores avaliaram a influência de características químicas, físicas e meteorológicas no comportamento do cobre nas águas dos rios Iraí e Iguaçu, localizados na Região Metropolitana de Curitiba. Os dados obtidos durante o período de coleta foram tratados de maneira multivariada por meio da PCA. As duas primeiras componentes principais obtidas neste estudo explicaram cerca de 62% da variância total dos dados, sendo que apenas a primeira componente foi responsável por 40% da variância. Esta análise evidenciou que no período de maior pluviosidade, fontes de poluição difusa exerceram um papel fundamental para o aporte de cobre, enquanto que durante o período de menor pluviosidade, fontes pontuais mostraram-se mais importante para o aporte deste metal, principalmente nas águas do Rio Iguaçu, devido ao descarte de esgotos domésticos.

Em 2004, Mendiguchía e colaboradores aplicaram as técnicas quimiométricas análise hierárquica de agrupamento (HCA) (escrever em inglês), PCA e análise fatorial (AF) para estudos de efeitos causados por fatores antropicos na água do rio Guadalquivir localizado no Sul da Espanha. Foram medidos várias características físicas e químicas em 26 pontos de amostragem localizados ao longo do rio no período de 2001 a 2002. Os resultados identificaram quatro zonas diferentes do rio com qualidade de águas diferentes. Concluíram também que as variáveis Mn^{2+} , NO_2^- e NH_4^+ estão relacionados ao fator 1 (poluição urbana), PO_4^{3-} e sólidos suspensos (SS) ao fator

2 (atividade agrícola) e finalmente variáveis originadas de fontes diferentes como NO_3^- ou Cu^{2+} ao fator 3.

6. Experimental

6.1 Local e Pontos de coleta

A área em estudo fica situada no município de São Bento, semi-árido paraibano, a 420 km da capital, João Pessoa, com cerca de 30 mil habitantes e aproximadamente 300 indústrias têxteis, sendo assim considerada a maior produtora nacional de redes de dormir. A cidade é cortada pelo Rio Piranhas, que tem sua nascente no estado da Paraíba, desaguando no Oceano Atlântico, na costa do Rio Grande do Norte.

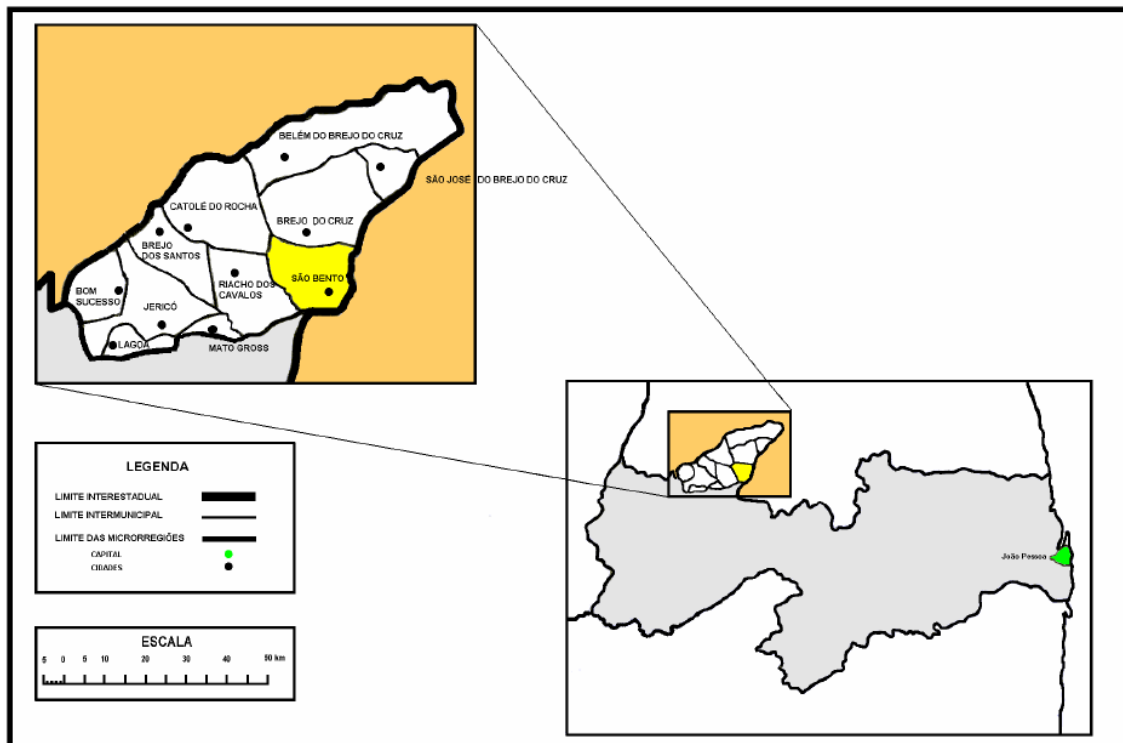


Figura 6.1. Mapa do Estado da Paraíba e o município de São Bento. Fonte: SIMIELLI, 2002.

Como local de coleta foram selecionados três pontos ao longo do Rio Piranhas como mostra a Figura 6.2.

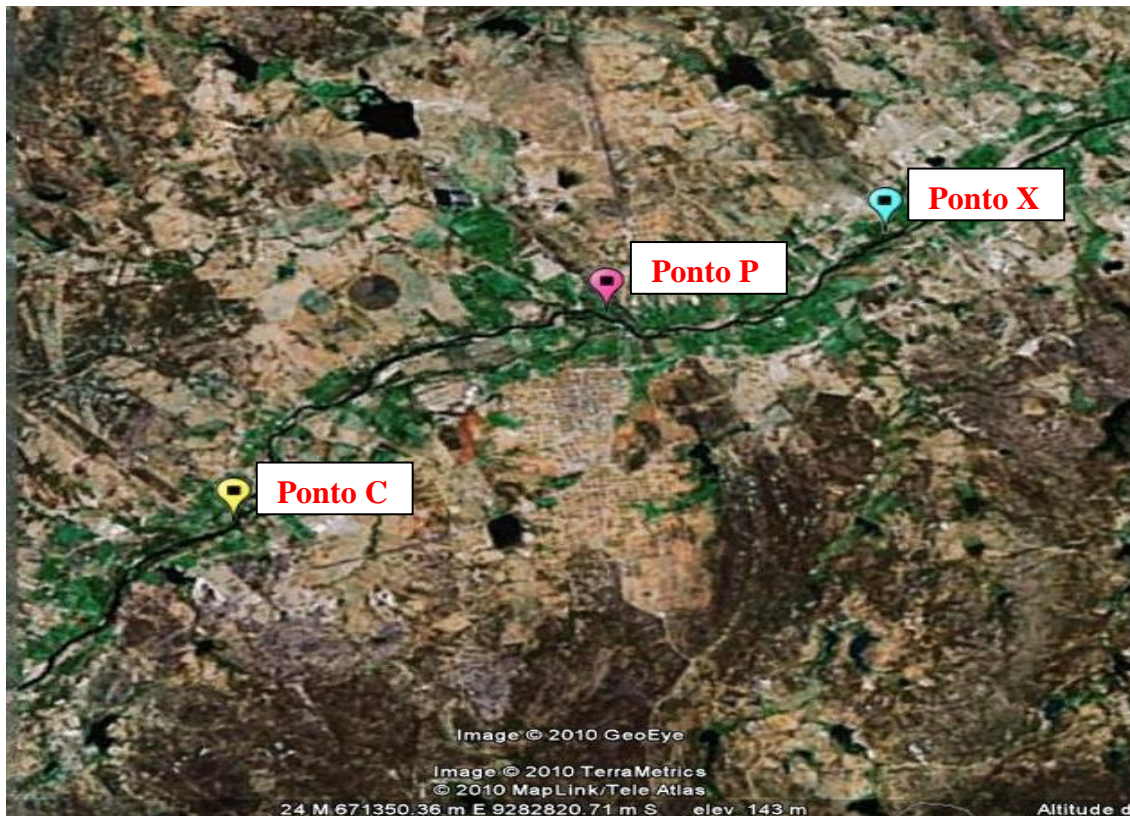


Figura 6.2. Localização dos pontos de coleta C, P e X ao longo do Rio Piranhas.

O primeiro ponto foi o ponto C (Figura 6.3), situado nas proximidades do ponto de captação da estação de tratamento de água da cidade (ETA – CAGEPA), a montante do ponto de lançamento de efluentes ($06^{\circ} 30' 11''$ S/ $37^{\circ} 28' 42''$ O). O segundo ponto de amostragem foi designado com ponto P (Figura 6.4), situado nas proximidades da única ponte da cidade localizada no centro da cidade de São Bento ($06^{\circ} 28' 40''$ S/ $37^{\circ} 26' 51''$ O). E o terceiro ponto, o ponto X (Figura 6.5), situado a jusante do ponto de lançamento de efluentes localizado no bairro de Xique-xique, no final da cidade de São Bento ($06^{\circ} 28' 05''$ S/ $37^{\circ} 25' 28''$ O).



Figura 6.3. Ponto de coleta C, a montante dos lançamentos.



Figura 6.4. Ponto de coleta P (centro da cidade).



Figura 6.5. Ponto de coleta X, no Rio Piranhas, a jusante do ponto de lançamento de efluente.

O período de amostragem correspondeu aos meses de julho, agosto, outubro e novembro de 2008, março, abril, maio e julho de 2009 e março de 2010, totalizando 9 campanhas realizadas com frequência mensal, sempre pela manhã. As amostras de água, coletadas na profundidade de aproximadamente 40 cm (tamanho médio do braço adulto) foram realizadas em triplicata, totalizando assim 81 amostras. Já os sedimentos foram coletados sempre em duplicata, durante todo o período em estudo com exceção do mês de março de 2010, totalizando assim 48 amostras de sedimento.

6.2 Procedimentos de campo

De cada ponto de coleta foram recolhidas 2 L de amostra de água, em triplicata, totalizando 6L de água por campanha. Essas amostras foram acondicionadas em garrafas do tipo PET (politereftalato de etileno) previamente lavadas com solução de HNO_3 15% (v/v), que no momento da coleta foram imersas completamente na água do corpo hídrico.

Cerca de 15 cm de amostras de sedimento foram coletadas em um amostrador de sedimento de acrílico (Figura 6.6), em duplicata, acondicionados em sacos plásticos e

devidamente etiquetados. No local da coleta foram feitas as leituras de pH e temperatura (equipamento de WTW- Wissenschaftlich, modelo330i/SET) e OD (Oxímetro de campo WTW- Wissenschaftlich, modelo315i/SET) nas amostras de água. Em seguida, as amostras refrigeradas de água e sedimento foram transportadas em recipientes de isopor para o laboratório e analisadas.



Figura 6.6. Amostrador de sedimentos.

6.3 Procedimento laboratorial

6.3.1 Tratamento das amostras

No laboratório, todos os reagentes utilizados foram de grau analítico P.A e o ácido nítrico foi subdestilado antes de ser iniciada a etapa de extração de metais na matriz sedimento. Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada em equipamento Milli-Q, bem como toda a vidraria utilizada na extração de metais, tanto nas amostras de água quanto nas de sedimentos, foram deixadas em contato por 24 h com uma solução de HNO₃ 15% (v/v).

6.3.1.1. Amostras de água

Antes de iniciar a extração sequencial dos metais (partição) uma alíquota das nas amostras de água foram encaminhadas para serem feitas as medidas de condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD) e salinidade em condutivímetro (Schott, modelo CG 853).

Para o estudo do comportamento dos metais, outra alíquota das as amostras foram submetidas sequencialmente a 2 tipos de tratamentos, semelhante ao método proposto por (ZHOU *et al*, 2003), no referido método a última etapa de extração é a pseudo-total. No entanto, a sequência de extração realizada neste trabalho teve como última etapa a referente à extração de metais lábeis, quantificados na solução de cloridrato de hidroxilamina e ácido acético, (Figura 6.7).

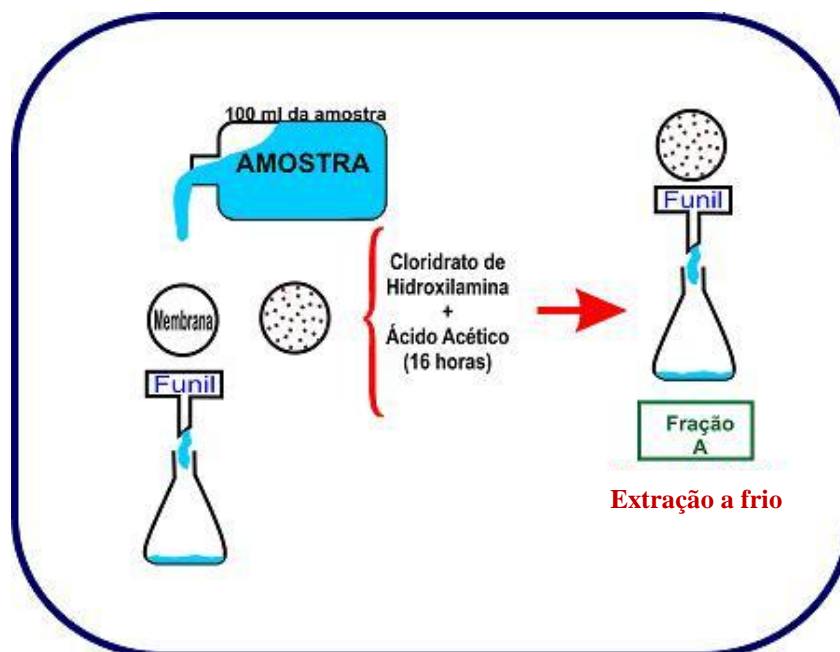


Figura 6.7. Esquema gráfico da etapa de extração.

De cada amostra de água foram filtrados 100 mL à vácuo. Este volume foi considerado ótimo, pois foi realizado um estudo preliminar para a determinação do

volume a ser considerando como representativo para a análise da concentração dos metais extraídos no material particulado em suspensão (MPS) retido na membrana.

Em seguida, foi iniciada a digestão do material particulado retido na membrana como mostra a Figura 6.8. Com o uso de uma pinça de plástico o papel de filtro foi retirado do funil e imerso em uma mistura de 5 mL de solução de ácido acético $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e 15 mL de solução de cloridrato de hidroxilamina 25 % (m/v), em cápsula de porcelana, permanecendo em repouso por 16 h. Nessa etapa, chamada de extração a frio, foi determinada a concentração de metal lábil proveniente da fase particulada, a **fração A**.



Figura 6.8. Membrana de micro-fibra de vidro imersa na mistura de ácido acético com cloridrato de hidroxilamina.

Após esse período, as soluções de ácido acético e de cloridrato de hidroxilamina foram novamente filtradas na mesma membrana para recolher o material particulado que pudesse ter permanecido em solução. Posteriormente, de cada réplica das extrações foi utilizado 1 mL para preparar um “pool” de amostras, cujo volume final foi de 3 mL. Esta operação foi realizada com o objetivo de representar melhor o ambiente em estudo, a fim de diminuir o número de amostras além de reduzir a dispersão na medida final da análise instrumental dos metais, utilizando a técnica de voltametria.

6.3.1.2. Amostras de sedimento

Antes de iniciar a extração sequencial de metais nos testemunhos, as duplicatas de cada ponto foram homogenizadas com o auxílio de uma colher de plástico e devidamente quarteadas segundo o método do cone e da quarta parte (MENDHAM *et al*, 2002).

Logo após esse procedimento, o sedimento homogenizado foi levado à estufa em cápsulas de porcelana à temperatura de 60°C por 24 h. Após a secagem, as amostras foram trituradas com o auxílio de gral e pistilo de porcelana e peneiradas em abertura de 0,075 mm. A estocagem das mesmas foi realizada em potes de polietileno previamente lavados com solução de limpeza HNO₃ 15% (v/v) por 24h (KRUG, 1996; CAMPOS *et al*, 2002).

A metodologia utilizada para a extração de metais do sedimento em etapa única foi a utilizada por Froehner & Martins (2008) com algumas adaptações, referentes a massa de amostra pesada e o volume dos reagentes extratores utilizados. Para dar início a extração, cerca de 0,5000 g de cada amostra foram transferidos para tubos de polipropileno de 50 mL, previamente tarados, aos quais foram adicionados 5mL de HNO₃ sub-destilado, e então deixados em repouso por 12h. Logo após esse período, os tubos foram levados com as tampas semi-abertas para um bloco digestor, onde permaneceram sob temperatura de 70°C por 5h.

Após resfriadas, foi adicionado às amostras 1 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) , sendo as mesmas deixadas em repouso por 1h. Em seguida, os tubos foram levados para um banho de ultrassom, (marca Unique, modelo USF – 2800) por um período de 1h. Logo após esse período, as amostras foram levadas para o bloco digestor onde permaneceram sob a temperatura de 70°C durante 1h. Após resfriadas, foram centrifugadas (aparelho Excelsa II, modelo 206 BL), durante 3 minutos a 3000 rpm. O

sobrenadante foi recolhido em um novo tubo de polipropileno de 50 mL e no tubo que continha a massa de sedimento digerida foram adicionados 10 mL de água ultrapura, levado à homogeneização e novamente a centrífuga por 3 minutos a 3000 rpm. Após essa etapa o novo sobrenadante foi adicionado ao segundo tubo e avolumado para 50 mL com água ultrapura. As amostras foram encaminhadas para a análise instrumental utilizando um espectrômetro de plasma (Agilent Technologies -7500, Séries – ICP-MS), instalado no Laboratório de Absorção Atômica (LAATOM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio.

Para a determinação do conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos, foi utilizado o método gravimétrico descrito por Saraiva e seus colaboradores em 2009. Cerca de 0,5000g de cada amostra, já seca como descrito anteriormente, foram medidos em balança analítica, transferidos para cadinho de porcelana e levados à mufla para queima a uma temperatura de aproximadamente 550°C por 3h. Posteriormente, as amostras foram novamente pesadas para a determinação da quantidade de massa queimada correspondente à matéria orgânica presente nas amostras.

6.3.1.3. Amostras de corantes têxteis

Os corantes utilizados na produção de redes de dormir em São Bento são de composição desconhecida. Por conta disso foram selecionados 6 tipos de corantes distintos, que foram adquiridos no comércio de São Bento, Figura 6.9. Os corantes de número 1 a 4, são considerados como sendo corantes “cortados”, pois os comerciantes locais adicionam uma quantidade não revelada de cloreto de sódio, com o objetivo de “fixar” o corante nos fios utilizados na confecção das redes. Os de número 5 e 6 são os corantes concentrados, ou seja, sem a adição do cloreto de sódio.

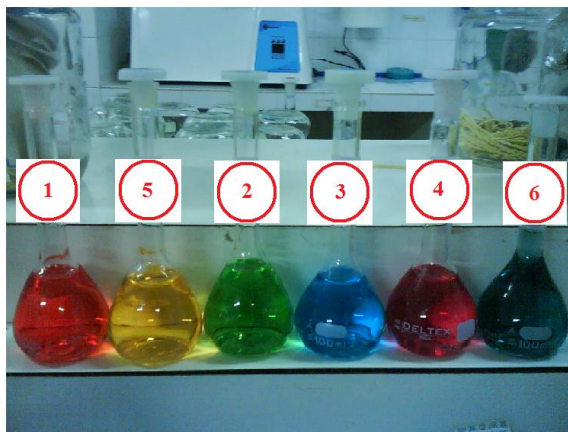


Figura 6.9. Corantes utilizados para tingimento de fios destinados à confecção de redes de dormir em São Bento-PB.

Com o objetivo de comprovar a presença ou não de metais traço na composição dos corantes, foi realizado um procedimento de disponibilização de metais dessas amostras semelhante ao aplicado às amostras de sedimento, excluindo apenas a segunda etapa referente à adição de peróxido de hidrogênio, a fim de submeter as amostras de corante ao mesmo procedimento extrator pelo qual as amostras de sedimento seriam submetidas. Inicialmente, uma massa de aproximadamente 0,1000g de cada corante foi pesada em tubos de polipropileno de 50 mL, previamente tarados, e a essa massa foram adicionados 5 mL de HNO₃ sub-destilado.

Em seguida os tubos foram levados para um bloco digestor onde permaneceram por uma hora a 70°C. Após serem resfriados foram centrifugados durante 3 minutos a 3000 rpm, e o sobrenadante foi então transferido para um novo tubo de polipropileno, avolumado para 50 mL com água ultrapura. Então, amostras foram encaminhadas para a análise por ICP-MS.

6.3.2 Determinação do teor de metais traço

6.3.2.1 Amostras de corante

As amostras de corantes, após a digestão, foram encaminhadas para uma análise semi-quantitativa por ICP-MS para verificar metais traço constituintes desses corantes e assim selecionar quais seriam os metais quantificados nas amostras de sedimento.

6.3.2.2 Amostras de água

Após o processo de extração sequencial as amostras foram analisadas através da técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica empregando filme de bismuto (ECONOMOU, 2005; KRÓLICKA *et al*, 2002). As medidas foram realizadas em um potenciostato/ galvanostato μ AutoLab® Type II da Eco Chemie acoplado ao módulo polagrográfico 663 VA Stand® da Metrohm, equipado com um eletrodo de referência de Ag/ AgCl – KCl (3,0 mol L⁻¹) e um fio de platina como contra-eletrodo.

Com a técnica da voltametria foi realizado um triagem da presença de metais tais como Cu, Cd e Pb, por exemplo. O filme de bismuto metálico utilizado, foi preparado com o cuidado de garantir que a sua concentração fosse pelo menos 10 vezes maior que a máxima concentração de um dos metais investigados. Como essa informação não era conhecida, o filme foi preparado em uma concentração de 500 μ g L⁻¹. As medidas foram realizadas com tempo de pré-concentração de 10 minutos, em um potencial de deposição de -1,4V, em meio ácido acético 1,0 mol L⁻¹ e pH 4,5. Para a etapa de redissolução foi empregado um tempo de equilíbrio de 25 s, potencial de varredura inicial de -1,4V, potencial final de 0,3V, frequência de 20Hz, velocidade de varredura de 40 mV/s e amplitude de pulso de 50 mV.

Para a avaliação qualitativa de metais no ambiente aquático, foram selecionadas um “pool” de amostras, referentes à **fração A** da extração de metais presentes no material particulado em suspensão (MPS) retido na membrana. As amostras selecionadas foram as do mês de outubro e novembro de 2008, abril e maio de 2009 e março de 2010, totalizando assim em 15 amostras a serem analisadas.

6.3.3.3. Amostras de sedimento

Após o procedimento de abertura das amostras de sedimento, foi realizada uma análise quantitativa por ICP-MS com o objetivo de evidenciar quais metais estariam presentes nas amostras.

A metodologia adotada para a decomposição de amostras de sedimento foi a digestão ácida com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (ver, Secção 6.3.1), já rotineiramente aplicada para análise de amostras ambientais.

Durante o desenvolvimento da metodologia instrumental foi realizada uma calibração externa para a determinação quantitativa dos metais investigados, que consistiu na construção de curvas analíticas com padrão multielementar, ICP multielement standard solution IV – 1.11355.0100. 1000 mg/ L (Merck). O padrão interno de Rh¹⁰³, solução estoque 1000 mg/ L (Merck), foi utilizado para correção de possíveis variações do sinal analítico e para verificação contínua do desempenho da metodologia durante o tempo total de análise.

6.4. Análise estatística dos dados

Para a análise estatística dos dados foram utilizados métodos multivariados que pudessem auxiliar na identificação de possíveis relações entre as frações dos metais investigados no compartimento água e sedimento e os parâmetros físico-químicos do

ambiente em estudo. Para isto utilizou-se a técnica de análise de componentes principais (PCA).

Para realizar a análise do ambiente aquático foram utilizados como matriz X os voltamogramas obtidos das medidas realizadas nas soluções “pool” de amostras, com o objetivo de se verificar se as variações das correntes tinham alguma relação com os pontos de coleta ou a época do ano em que as amostras foram coletadas. Esses valores foram tratados com primeira derivada e validação cruzada.

Já para as amostras de sedimento foram utilizados como matriz X os valores das concentrações dos metais de cada amostra e os parâmetros físico-químicos com o objetivo de verificar se as variações da concentração de metais e valores dos parâmetros físico-químicos tinham alguma relação com os pontos de coleta ou época do ano em que foram coletadas. A análise de componentes principais foi realizada com dados auto escalonados e validação cruzada.

Os programas Unscrambler® 9.7 (CAMO S.A.) e Pirouette® 4.0 (INFOMETRIX) foram utilizados para o pré-processamento dos dados, para realizar análise de reconhecimento de padrões.

7. Resultados e Discussão

A partir dos dados obtidos em campo e das análises instrumentais realizadas, buscou-se compreender a influência dos parâmetros físico-químicos na distribuição da concentração de metais nos diferentes pontos de coleta, bem como entender o efeito da sazonalidade em relação à concentração dessas espécies nas amostras de sedimento do ambiente em estudo.

7.1. Análises físico-químicas

Na Tabela 7, estão apresentados os valores medidos dos parâmetros físico-químicos de qualidade de água. A partir deles tentou-se interpretar a dinâmica do ambiente em estudo, com respeito a essas variáveis.

Tabela 7. Resultado das medidas dos parâmetros físico-químicos das amostras de águas dos pontos de amostragem (C, P e X) ao longo do período de coleta.

Pontos de Coleta	Data da Coleta	Temp. (°C)	pH	O.D (mg L ⁻¹)	STD (mg L ⁻¹)	Cond. (µS cm ⁻¹)	Pluviosidade (mm de H ₂ O) φ
C (CAGEPA)	jul/08	27,6	7,6	5,0	300,0	3,5	21,6
	ago/08	27,0	7,7	#	3,0	3,2	5,5
	out/08	27,5	8,1	4,9	2,3	2,5	0,0
	nov/08	32,0	7,7	1,5	229,7	229,7	0,8
	mar/09	27,0	7,1	6,1	201,7	201,7	164,9
	abr/09	27,0	7,4	5,3	161,0	160,3	358,4
	mai/09	28,0	7,4	7,8	206,7	206,7	347,7
	jul/09	#	#	#	#	#	54,2
mar/10	28,0	7,0	#	276,0	276,0	59,5	
P (Ponte)	jul/08	27,4	7,9	4,0	316,7	3,3	21,6
	ago/08	27,0	7,8	#	78,6	3,3	5,5
	out/08	29,9	8,2	4,8	3,0	2,7	0,0
	nov/08	34,3	8,0	2,9	234,7	234,3	0,8
	mar/09	27,0	7,3	6,5	209,0	209,0	164,9
	abr/09	27,0	7,3	5,7	160,7	160,4	358,4
	mai/09	28,0	7,8	7,3	213,0	210,0	347,7
	jul/09	28,0	7,9	9,5	438,7	435,0	54,2
mar/10	28,0	7,3	#	383,0	389,0	59,5	
X (Xique)	jul/08	26,4	7,4	5,0	400,0	3,6	21,6
	ago/08	26,0	8,0	#	3,00	3,6	5,5
	out/08	29,5	8,1	5,2	3,0	2,7	0,0
	nov/08	34,0	8,0	3,5	241,7	241,7	0,8
	mar/09	27,0	7,5	4,9	202,0	202,0	164,9
	abr/09	27,0	7,5	4,5	156,3	156,7	358,4
	mai/09	28,0	7,9	7,1	208,3	208,0	347,7
	jul/09	28,0	7,1	6,8	422,0	428,3	54,2
mar/10	28,0	7,9	#	273,0	275,0	59,5	

**Padrão CONAMA
357/05 para águas
doces de Classe 2**

** 6-9 > 5 500 **

** Não há limite na legislação. # Não houve coleta. φ Fonte (<http://www.aesa.pb.gov.br>). **OBS.:** A pluviosidade é a mesma para os três pontos de coleta. A salinidade medida ao longo do período em estudo, manteve-se abaixo do limite de quantificação instrumental, para todos os pontos de amostragem.

Os dados de pluviosidade mostrados na Tabela 7, foram referentes à uma cidade próxima à cidade de São Bento, chamada Brejo do Cruz e que se localiza no curso do Rio Piranhas onde está localizado a estação pluviométrica da Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba (AESAs). Para auxiliar na determinação de um patamar de pluviosidade de onde poderia se ter uma idéia de quais valores seriam considerados como referentes ao período de estiagem ou período chuvoso, foi realizado o cálculo da média das pluviosidades ao longo do ano obtidas no site da AESA nos últimos 5 anos (2005, 2006, 2007, 2008, 2009 e 2010), ver seção apêndice.

Os valores observados para este parâmetro estão de acordo com os esperados para a localização do ambiente em estudo, semi-árido paraibano, onde a sazonalidade pluviométrica é marcada por extrema irregularidade. No entanto, para a localidade em estudo que apresenta a ocorrência de chuvas de verão, observa-se que os maiores valores de pluviosidade acontecem no período entre novembro a abril (Ministério de Minas e Energia, 2005) e os menores índices ocorrem nos meses de agosto a outubro, quando se constata um clima mais seco.

Embora os valores de temperatura não tenham apresentado uma variação sazonal coerente com a pluviosidade, foi possível observar que os valores de pH e STD, se apresentaram dentro do estabelecido pela legislação ambiental, pH entre 6-9 e STD não excedente a 500 mg L⁻¹. Para os valores de O.D, segundo a Resolução CONAMA 357/05, observa-se que o parâmetro apresentou valores inferiores ao estabelecido na legislação em 2008, nos três pontos de amostragem e apresentou valores superiores a 5 mg L⁻¹ ao longo do ano de 2009.

Em relação à condutividade, apesar de não existir limite estabelecido pela legislação, em geral, níveis superiores a 100 µS cm⁻¹ indicam possível contaminação do ambiente investigado (CETESB, 2007).

7.2. Teor de M.O nos sedimentos

A matéria orgânica natural é resultado de vários estágios de degradação química e microbiológica de resíduos vegetais e animais, ou de origem antrópica (ROCHA *et al*, 2003; ROCHA *et al*, 2004). Uma importante propriedade da M.O é sua interação com espécies metálicas no ambiente, pois pode resultar em reações de complexação e/ou redução, sendo estas reações conhecidas por influenciar na biodisponibilidade dos metais (AZEVEDO *et al*, 2008). Segundo Brigante (2003), baixos teores de matéria orgânica indicam que, na possível presença de metais, esses sedimentos apresentam baixa capacidade de complexação com os mesmos, uma vez que a M.O pode complexar metais, tornando-os menos biodisponíveis para a biota.

Na Tabela 8, estão apresentados os teores médios de matéria orgânica resultante das 9 campanhas.

Tabela 8. Teor médio da matéria orgânica presente nas amostras de sedimento para cada ponto de coleta ao do período em estudo

Data	M.O (%)		
	Pontos de Coleta		
	C	P	X
jul/08	15,3 ± 2,1	10,4 ± 0,6	15,4 ± 0,0
ago/08	13,5 ± 3,4	5,5 ± 4,7	11,7 ± 8,8
out/08	17,0 ± 1,3	7,6 ± 2,7	8,3 ± 0,3
nov/08	18,4 ± 4,6	13,5 ± 11,6	5,8 ± 0,4
mar/09	15,9 ± 5,1	10,6 ± 8,3	11,4 ± 0,5
abr/09	10,3 ± 0,1	11,1 ± 3,8	16,4 ± 2,4
mai/09	11,5 ± 2,0	11,1 ± 1,3	15,3 ± 0,8
jul/09	9,6 ± 0,7	8,8 ± 1,4	14,2 ± 0,4
mar/10	6,2 ± 0,8	3,3 ± 0,0	4,0 ± 0,0

Em 2009, Saraiva e seus colaboradores encontraram valores, menores que 5%, de M.O utilizando o mesmo método de determinação gravimético, durante o

desenvolvimento de pesquisas para avaliar a qualidade do sedimento da sub-bacia de Ribeirão Espírito Santo, Minas Gerais.

De acordo com Esteves (1998) e Saraiva (2009), os sedimentos que contêm teores de M.O menor que 10% são classificados como inorgânicos. Diante desse ponto de vista, analisando os resultados mostrados na Tabela 8, observa-se que o ponto P possui o perfil mais inorgânico. Isto pôde ser comprovado pela presença de uma quantidade significativa de seixos rolados e um aspecto mais arenoso do sedimento, visível no momento da coleta. Observa-se ainda que, no período de junho 2008 a março de 2009 (período de estiagem) maiores teores de M.O foram verificados no ponto C e durante o período abril a julho de 2009 (período chuvoso) maiores teores de M.O foram encontrados no ponto X, o que pôde ser comprovado pela cor mais escura, característica da presença de material orgânico, apresentada pelas amostras do ponto C e X no período mencionado.

O valor mais elevado de M.O do ponto X em relação aos pontos C e P referentes ao período mais úmido pode ser justificado pela sua localização, uma vez que o ponto X encontra-se no final do trecho do rio em estudo e no período chuvoso o material orgânico do ponto C pode ter sido carreado através das águas de rolamento superficial, além da M.O das margens ter sido lixiviada ao longo do curso do rio.

7.3. Análise semi-quantitativa dos corantes

Após o processo de abertura das amostras dos corantes descrita na Seção 6.3.3.1, as mesmas foram encaminhadas para uma análise semi-quantitativa, buscando a maioria dos elementos químicos presentes na tabela periódica, usando a técnica de ICP-MS. O resultado dessas medidas auxiliou na escolha de quais metais deveriam ser investigados na determinação quantitativa de metais no sedimento.

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados dos metais que apresentaram concentrações mais significativas durante a análise ou que mesmo em baixas concentrações façam parte da composição química de alguns corantes têxteis encontrados na literatura (HALIMOON & YIN, 2010; GUARATINI & ZANONI, 2000).

Tabela 9. Teor dos metais investigados na análise semi-quantitativa dos corantes utilizando a técnica de ICP-MS.

Amostras de Corante	Cd (mg kg⁻¹)	Pb (mg kg⁻¹)	Cu (mg kg⁻¹)	Cr (mg kg⁻¹)	Ni (mg kg⁻¹)
1	< 0,49	< 0,49	0,88	17,67	< 0,49
2	< 0,49	< 0,49	579,71	14,49	< 0,49
3	< 0,49	< 0,49	2.431,29	13,76	< 0,49
4	< 0,49	< 0,49	2,30	9,19	< 0,49
5	< 0,49	< 0,49	0,97	4,85	< 0,49
6	< 0,49	1,99	114,5	19,90	2,99

Os resultados obtidos na análise semi-quantitativa dos corantes mostra que os metais Cu e Cr foram os que apresentaram concentrações significativas na composição do material investigado. Os metais Ni, Pb e Cd apresentaram concentrações que permaneceram a baixo do limite de detecção da técnica instrumental utilizada.

Mesmo em baixas concentrações optou-se em quantificar os metais Ni e Pb no sedimento uma vez que os mesmo são citados frequentemente na literatura como parte integrante da composição de corantes têxteis e de maneira específica optou-se em quantificar o Cd, pois esse metal mesmo em baixas concentrações possui um baixo valor de limite TEL-PEL, que é um indicativo que esse elemento possui propriedades tóxicas e carcinogênicas relevantes.

7.4 . Determinação dos metais pesados presentes na água

A determinação de metais traço em águas naturais é de grande importância, devido ao seu aspecto toxicológico e em função de seu efeito acumulativo na cadeia trófica. A toxicidade, no entanto, depende de vários fatores que influenciam a disponibilidade da substância aos organismos, incluindo a fonte, a taxa de emissão, a concentração, transporte, fase de desenvolvimento e os processos bioquímicos de cada organismo (ALVES, 1999).

7.4.1. Análise qualitativa e exploratória de metais traço presentes na água

A Figura 7.1 apresenta os voltamogramas resultantes da análise de 13 “pool” de amostras de águas.

A presença de um pico na região de potencial entre -0,3 V e 0,0 V caracteriza a formação do filme de bismuto na superfície do eletrodo (WANG *et al*, 2001).

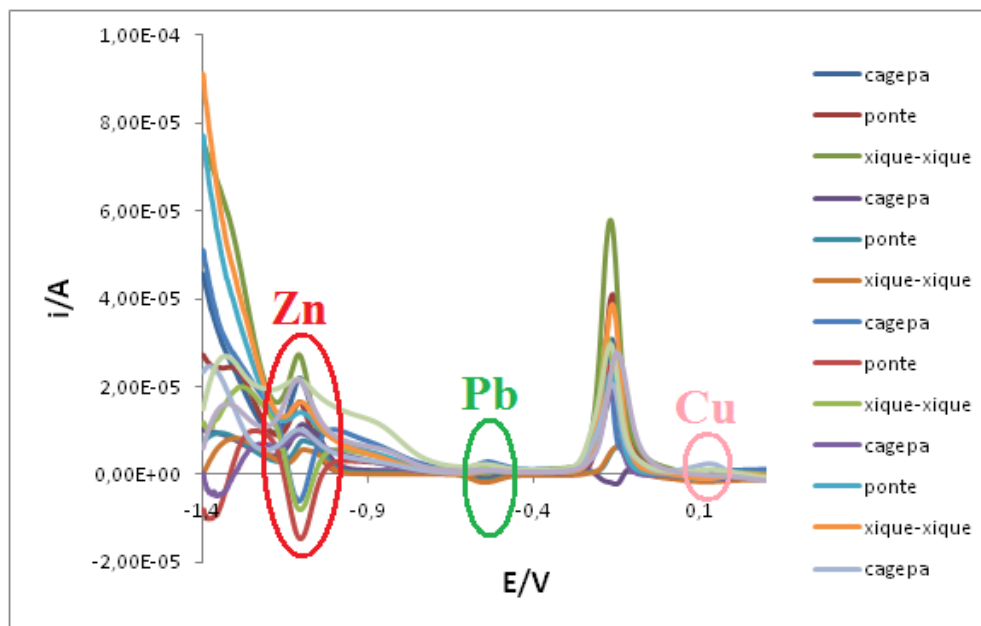


Figura 7.1. Voltamogramas qualitativos do “pool” das amostras da fração A, das águas do Rio Piranhas.

Os picos dos voltamogramas apresentados na Figura 7.1 sugerem a presença de alguns metais nas amostras de água analisadas. De acordo com Wang e colaboradores (2001) e TONIETTO (2006), os picos que ocorrem na região de potencial entre -1,2 V e -0,8 V; -0,6 V e -0,4 V; 0,0 V e 0,2 V; são característicos dos metais Zn, Pb e Cu, respectivamente.

Utilizando o mesmo conjunto de amostras, foi realizada uma Análise de Componentes Principais na tentativa de identificar padrões de associação entre anos e locais de coleta (C, P e X) e os picos dos metais presentes nos voltamogramas.

O gráfico dos escores apresentado na Figura 7.2 mostra a formação de três agrupamentos principais de amostras diferenciadas pelo ano de coleta. As amostras do ano de 2009 se separam das amostras dos anos de 2008 e 2010 pelos valores de escores apresentados em PC2 (27% da variância explicada).

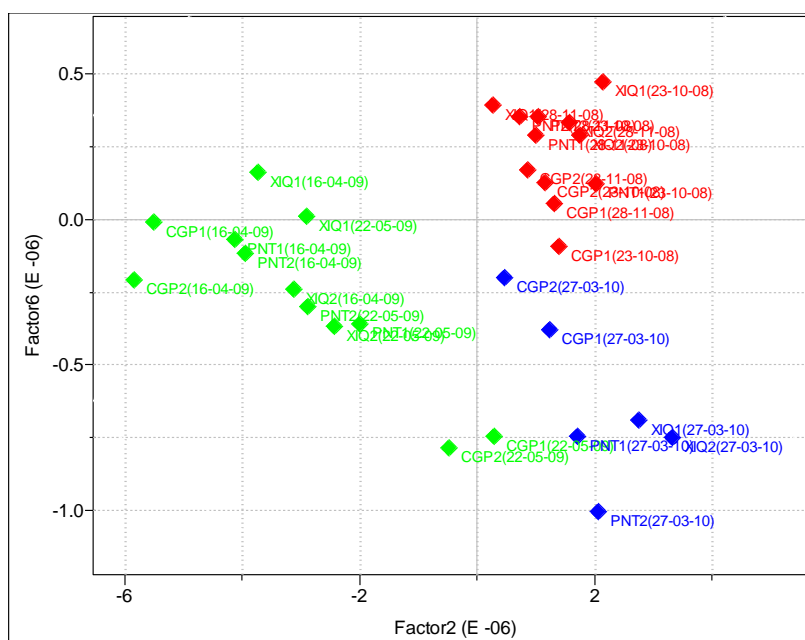


Figura 7.2. Gráfico do escores de PC2 versus PC6 das 13 amostras de água referentes à fração A. CGP = Amostras do ponto Cagepa; PNT = Amostras do ponto Ponte; XIQ = Amostras do ponto Xique-Xique.

A PC6, com 1,5% da variância explicada, é a responsável pela separação das amostras do ano de 2008 e 2010, onde as amostras de 2008 apresentam escores positivos e as de 2010 escores negativos.

Ao analisar o gráfico dos pesos, Figura 7.3, pode-se inferir que PC2 tem valores de pesos positivos e negativos em uma região de potencial próxima a -1,2 V. Picos nessa região sugerem a presença de Zn na amostra em estudo. Portanto, possivelmente, esse metal contribui para a discriminação observada em PC2 entre as amostras do ano de 2009 e as demais (2008 e 2010). Pode-se observar ainda que PC6 apresenta valores de pesos positivos em uma região de potencial próxima a -0,6V. Picos nessa região sugerem a presença de Pb e, conseqüentemente, esse metal está contribuindo para a separação entre as amostra de 2008 e 2010.

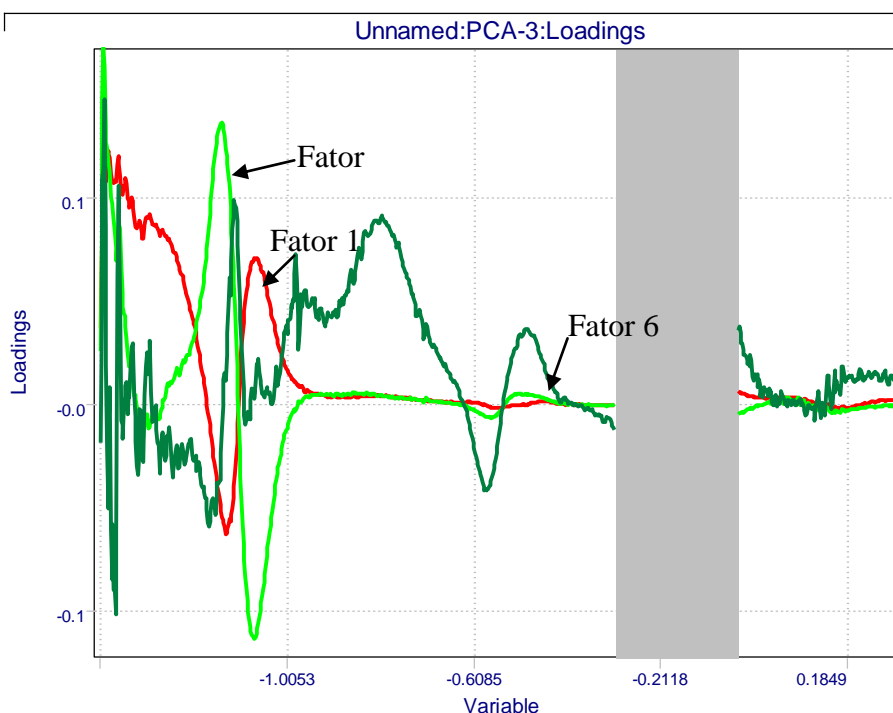


Figura 7.3. Gráfico dos pesos referentes aos escores da Figura 7.2.

Diante do exposto, pode-se inferir que a análise multivariada destaca um fator ambiental modelado implicitamente pela PCA, a sazonalidade, visto que as coletas

realizadas no ano de 2008 e 2010 foram realizadas em um período de estiagem na região e as do ano de 2009 em um período mais chuvoso.

7.5. Análise quantitativa dos metais traço presentes nos sedimentos

Os sedimentos atuam como importante reservatório de metais, sendo intensamente utilizado em diferentes tipos de abordagens científicas assim como em programas de monitoramento ambiental. Devido suas características integradoras, este compartimento é um importante indicador sobre processos que ocorrem tanto nos sedimentos quanto na coluna d'água.

As concentrações dos metais investigados variaram ao longo do período em estudo e suas concentrações nos pontos de coleta foram afetadas principalmente pelo efeito da sazonalidade local. Os teores de Cd determinados no sedimento estiveram abaixo do limite de detecção da técnica empregada para todos os pontos. As concentrações dos metais variaram entre 46,60 a 9,66; 27,25 a 3,16; 12,79 a 2,18 e 15,10 a 0,49 (mg L⁻¹) para os metais Cr, Ni, Pb e Cu respectivamente.

Gráficos de tendência (Figura 7.4 a 7.7) foram traçados, com o objetivo de visualizar o perfil do teor de metais em cada ponto, além de verificar quais foram os pontos de coleta que obtiveram concentrações acima dos valores inferiores dos parâmetros avaliadores da qualidade do sedimento TEL e ERL.

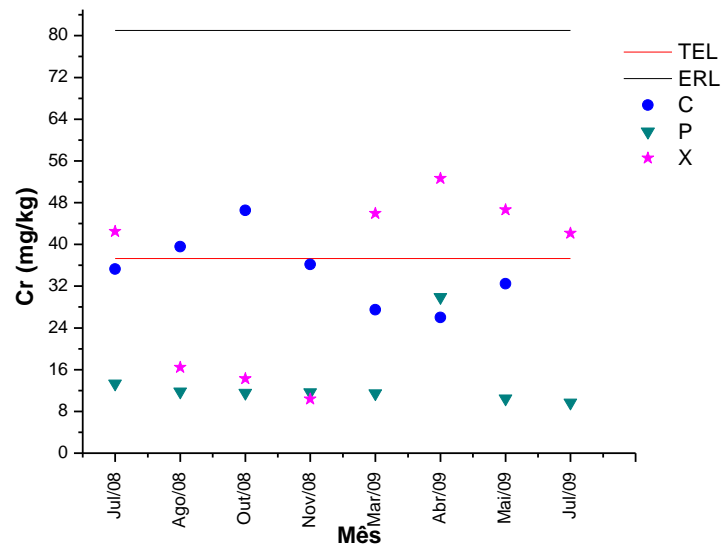


Figura 7.4. Gráfico de tendências da concentração do metal Cr em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM).

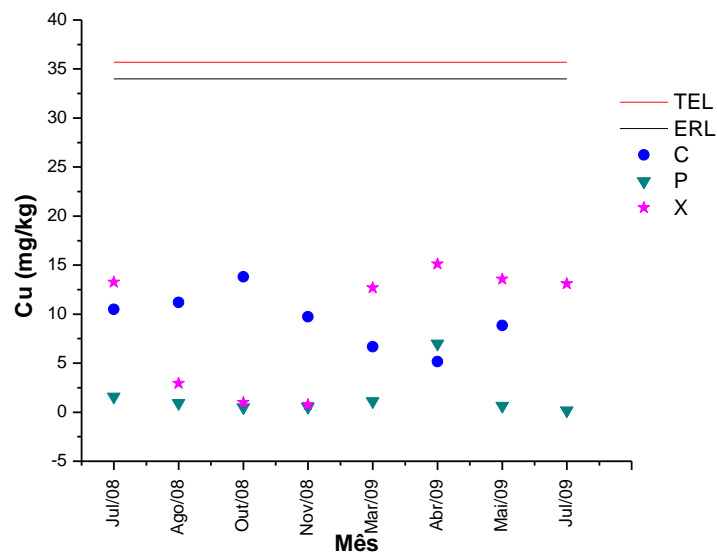


Figura 7.5. Gráfico de tendências da concentração do metal Cu em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM).

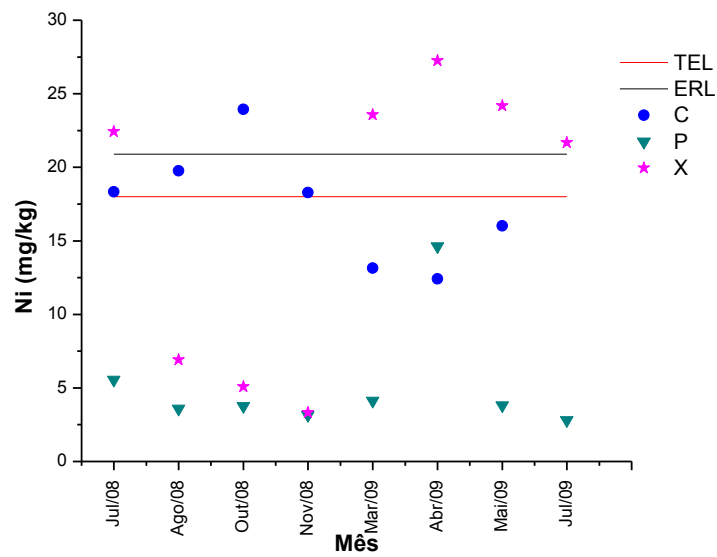


Figura 7.6. Gráfico de tendências da concentração do metal Ni em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM).

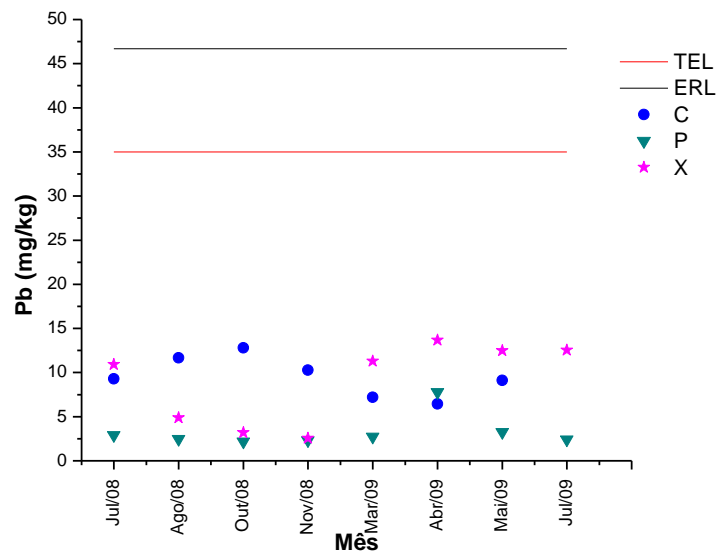


Figura 7.7. Gráfico de tendências da concentração do metal Pb em relação aos valores inferiores dos parâmetros de qualidade de sedimento (TEL-PEL e ERL-ERM).

Analisando as Figuras 7.4 a 7.7 observamos que os teores médios dos metais investigados ao longo do período em estudo, apresentam a seguinte ordem decrescente:

Cr > Ni > Cu > Pb. Pode-se observar também que com exceção do mês de jul/2008, durante todo o período de estiagem dos meses referentes ao ano de 2008, as maiores concentrações de metais foram encontradas sempre no ponto de coleta C. De acordo com Förstner *et al*, (2004) e Adriano (2004), considerando que este local é uma área de coleta de água para abastecimento público, a situação pode ser considerada crítica, uma vez que os sedimentos se apresentam como uma possível fonte secundária de poluição se houver a liberação e biodisponibilidade destes metais para o ambiente aquático.

No ano de 2009, Rosolen e colaboradores, durante estudo para avaliar a concentração de elementos tóxicos no sedimento do Rio Uberabinha- Minas Gerais, obtiveram concentrações elevadas dos metais Cr, Cu, La, Li, Ni, Pb, Sc, V e Y no sedimento coletado próximo ao ponto de captação de água para abastecimento público. Este trabalho destacou ainda concentrações dos metais Cr e Ni acima do limite TEL no ponto de captação.

Os teores mais elevados de metais encontrados a montante do lançamento dos efluentes industriais de São Bento, são justificados possivelmente pelo lançamento de esgotos industriais e escoamento superficial urbano da cidade de Paulista, cidade que antecede São Bento no curso do Rio Piranhas e que também possui uma produção significativa de redes de dormir, incluindo a etapa de tingimento dos fios.

Durante o período mais chuvoso, referente aos meses de coleta do ano de 2009, as maiores concentrações de metais sempre foram encontradas no ponto de coleta X. Esse fenômeno pode ser explicado, possivelmente devido ao carreamento sofrido pelo sedimento do fundo do rio que, com as chuvas foi deslocado para pontos mais a jusante do ponto de lançamento do efluente industrial.

Observa-se também que, com exceção do mês de abr/2009, as menores concentrações de metais sempre foram encontradas no ponto de coleta P.

Possivelmente, tais concentrações são justificadas através de dois fenômenos, o primeiro pode estar relacionado com o menor teor de M.O determinado no ponto P durante todo o período em estudo. Segundo Alloway (1994), a presença de M.O (na forma de polímeros húmicos) nas bordas dos sedimentos e solos minerais aumentam o número de cargas negativas que exercem um campo de força atrativa sobre as cargas metálicas positivas. Sendo assim, quanto menor o teor de M.O sobre a superfície do sedimento espera-se que o mesmo apresente um menor teor de metais.

O segundo fenômeno estaria relacionado com a constante retirada do material sólido do fundo do rio no ponto de coleta P no período de estiagem, como demonstrado na Figura 7.8. A constante retirada do sedimento proporciona o revolvimento do sedimento mais superficial com o sedimento mais profundo, além de diminuir a quantidade de sedimento superficial que fica em contato com a água do rio durante o mesmo período que os outros dois pontos de coleta investigados, afetando desta forma o resultado da determinação da concentração real de metais pesados nesta área.



Figura 7.8. Retirada do material sólido do fundo do Rio Piranhas no ponto de coleta P (período de estiagem).

7.5.1. Desempenho do procedimento de digestão ácida das amostras de sedimento

Na Tabela 10, estão descritos os parâmetros de desempenho da metodologia para a determinação dos metais Cd, Cu, Cr, Pb e Ni em amostras de sedimento do Rio Piranhas. Na faixa linear usualmente utilizada (0,5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$), obtiveram-se coeficientes de determinação satisfatórios ($R^2 > 0,995$). Cabe ressaltar, que caso tivesse ocorrido necessidade, poderia-se utilizar uma faixa linear mais ampla, visto que a técnica de ICP-MS proporciona uma faixa dinâmica que ultrapassa várias ordens de grandeza. Os limites de detecção (LD) foram determinados a partir de medida de 10 brancos diferentes e calculados, de forma usual, pela equação $L_D = 3 s_B S^{-1}$ (s_B = desvio padrão do branco de amostra, e S a sensibilidade da curva analítica), levando-se em consideração o respectivo fator de diluição.

Tabela 10. Parâmetros de desempenho da metodologia para determinação de Cd, Cu, Cr, Pb e Ni, utilizando a técnica de ICP-MS. Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analito	R^2	LD	LQ	Faixa de trabalho
Cd ¹¹¹	0,9946	0,13	0,43	0,5 – 50,0
Cu ⁶⁵	0,9985	17,00	56,10	0,5 – 50,0
Cr ⁵²	0,9951	6,80	22,80	0,5 – 50,0
Pb ²⁰⁸	0,9996	2,60	8,60	0,5 – 50,0
Ni ⁶⁰	0,9948	17,40	57,40	0,5 – 50,0

L.D= limite de detecção; L.Q= limite de quantificação; R^2 = coeficiente de correlação

Para avaliar a exatidão da metodologia de digestão em etapa única das amostras de sedimento, foram analisadas três alíquotas distintas de sedimento certificado MESS-3 (NRCC ® - National Research Council of Canada). O procedimento de digestão das amostras certificadas foi o mesmo realizado com as amostras de sedimento descrita na Seção 6.3.1.

O uso de material de referência certificado pode ser boa ferramenta de auxílio para implementação de programas de gestão da qualidade em laboratórios. A análise regular de tais materiais pode informar ao analista como o seu processo de medição está sendo realizado como um todo, fornecendo uma indicação de exatidão e precisão e permitindo a comparação entre os testes ao longo do tempo. A escolha de qual material de referência certificado deve ser usado é determinada pelo tipo de amostras e pode ser limitada pela disponibilidade de materiais adequados. A maioria dos materiais de referência certificados para sedimentos informam sobre o teor total de metais de seu conteúdo e apenas alguns, indicam os teores de metais facilmente extraídos (TOWNSEND *et al*, 2007; QUEVAUVILLER & MAIER, 1999).

Na Tabela 11 estão apresentados os teores encontrados para os metais Cd, Cu, Cr, Pb e Ni no sedimento de referência em estudo, expressos em mg kg^{-1} de sedimento.

Tabela 11. Teores dos metais Cd, Cu, Cr, Pb e Ni no sedimento de referência MESS-3, taxas de recuperação e os valores obtidos através da metodologia de extração com seus respectivos desvios padrão relativos, empregando a técnica de ICP-MS.

Sedimento Certificado – MESS-3				
Metal	Valor certificado (mg kg^{-1})	Valor obtido (mg kg^{-1})	Taxa de recuperação (%)	(%) DPR (n=3)
Cd	0,24 ± 0,01	0,13	54,20	0,12
Cu	33,90 ± 1,60	27,70	81,70	0,2
Cr	105,00 ± 4,00	26,80	25,10	9,4
Pb	21,10 ± 0,70	21,60	102,40	2,2
Ni	46,90 ± 2,20	26,50	56,60	7,6

Os resultados encontrados nas análises realizadas em triplicata mostraram uma boa taxa de recuperação para metais Cu e Pb, uma recuperação mediana para Ni e Cd e uma recuperação baixa para Cr. Os valores de recuperação foram obtidos através da seguinte operação (valor obtido/valor certificado * 100).

A reprodutibilidade das medidas foi avaliada com a realização de digestões envolvendo três amostras de sedimento que foram sorteadas aleatoriamente e

novamente determinadas as concentrações dos metais investigados. Na Tabela 12, são apresentados os teores dos metais Pb, Cu, Cr e Ni nas amostras X (mai/2009), X (jul/2009) e P (jul/2008) e sua respectiva réplica.

Tabela 12. Teores em mg kg⁻¹ dos metais investigados nas análises realizadas com as amostras X (mai/2009), X (jul/2009) e P (jul/2008) e suas réplicas.

Metal		Amostra X (mai/2009)	Amostra X (jul/2009)	Amostra P (jul/2008)
Pb	Amostra	12,48	12,55	2,91
	Réplica	14,09	13,99	3,80
	Desvio Médio	0,81	0,72	0,45
Cu	Amostra	13,57	13,09	1,57
	Réplica	12,27	11,73	0,46
	Desvio Médio	0,65	0,68	0,56
Cr	Amostra	46,60	42,12	13,31
	Réplica	44,62	40,72	13,79
	Desvio Médio	0,99	0,70	0,24
Ni	Amostra	24,19	21,67	5,56
	Réplica	21,22	19,14	4,28
	Desvio Médio	1,49	1,27	0,64

Os ensaios com as réplicas apresentaram valores com pequenos desvios médios. Observa-se na Tabela 12 que o metal níquel apresentou maior desvio médio em relação às três amostras escolhidas para o teste de reprodutibilidade. A amostra que apresentou maior desvio médio para as medidas realizadas foi referente ao ponto X (mai/2009).

7.6. Aplicação dos valores de referência de qualidade de sedimentos

Nas Tabelas 4 e 5, foram apresentados os valores de referência canadenses (TEL e PEL) e os americanos (ERL e ERM). Analisando as Figuras 7.4 a 7.7, observa-se que as concentrações de Pb e Cu não ultrapassaram nenhum dos limites inferiores dos valores-guia TEL –PEL e ERL-ERM ao longo do período em estudo. No entanto, as concentrações de Cr e Ni ultrapassaram o limite inferior canadense e somente o Ni ultrapassou o limite inferior americano. Durante o período de estiagem a concentração

de Cr excedeu o limite TEL, com exceção do mês de novembro de 2008, nos meses de agosto e outubro de 2008 no ponto de coleta C e no mês de julho no ponto de coleta X. No período chuvoso, referente aos meses de março, abril, maio e julho de 2009, suas concentrações excederam TEL no ponto X.

As concentrações de Ni estiveram acima do limite TEL no período de estiagem (2008) no ponto de coleta C e durante o período chuvoso no ponto de coleta X. Esse resultado pode sugerir a ocorrência de carreamento do metal Ni do ponto C para o ponto X no período chuvoso. Foi observado ainda que, tanto no ponto C quanto no ponto X os valores de concentração de Ni excederam o limite inferior canadense em julho de 2008.

Os valores-guia americanos são mais tolerantes no do diz respeito à concentração mínima de metais estabelecida capaz de causar um possível efeito deletério sobre a biota aquática. Diante deste aspecto, os metais Pb, Cu e Cr não apresentaram concentrações que excedessem o limite inferior ERL, porém mesmo sendo mais flexível as concentrações do metal Ni apresentaram valores acima do limite inferior ERL em quase todo período em estudo. Com exceção dos meses de agosto e novembro de 2008, as concentrações de Ni mantiveram-se acima do valor ERL durante o período de estiagem no ponto X no mês de junho de 2008 e no ponto C no mês de outubro do mesmo ano. E ao longo do período chuvoso esse valor foi excedido em todos os meses em estudo sempre no ponto X.

7.7. Análise exploratória dos dados

Na Seção 7.7.1 são mostrados e discutidos modelos quimiométricos baseados na Análise de Componentes Principais (BORGES *et al*, 2007; SILVA *et al*, 2002; FERREIRA *et al*, 2002; BEEBE *et al*, 1998). Todos os dados foram autoescalados para remover os efeitos das diferenças escalares e das unidades de medidas, tornando-os

concordantes com os pressupostos da análise de componentes principais. Para validar os modelos foi empregado o método de validação cruzada.

7.7.1. Investigação da influência dos parâmetros físico-químicos e concentração de metais na distinção entre os pontos de coleta

Com o objetivo de verificar se havia diferenças entre os pontos de coleta foi realizada uma análise de componentes principais empregando apenas como variáveis os parâmetros físico-químicos e a concentração dos metais determinados nos sedimentos.

Na Figura 7.9, gráficos dos escores com 69% da variância total explicada em PC1 e PC2, observa-se que PC1 evidencia uma tendência de diferenciação entre os três pontos de coleta (C, P e X). O ponto C com valores de escores negativos em PC1, o ponto P com valores positivos na mesma coordenada e o ponto X apresentando uma distribuição quase simétrica.

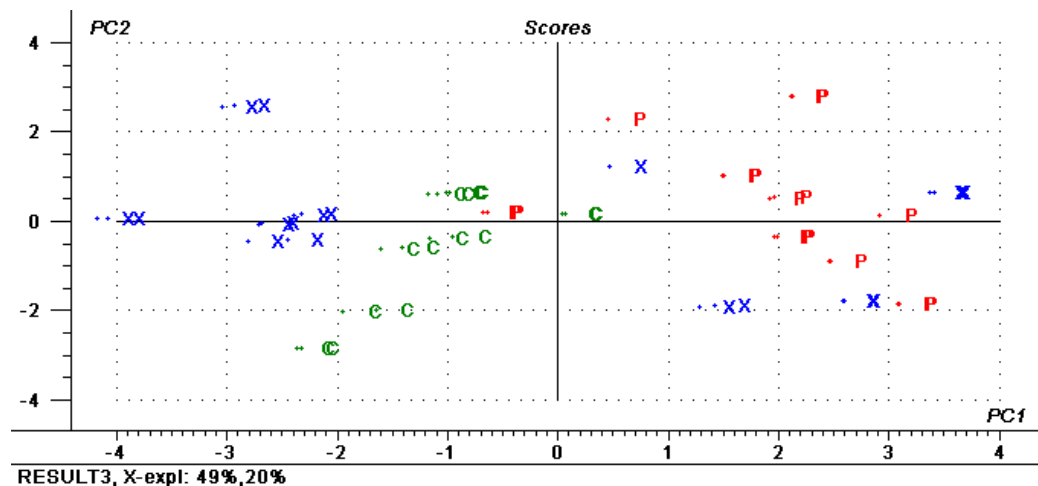


Figura 7.9. Gráfico dos escores das seis primeiras componentes principais para os dados auto-escalados e validação cruzada.

Ainda na mesma PC porém usando como variável de categoria os anos de coleta observamos que PC2 com 20% da variância total explicada ressalta o agrupamento das

amostras através da sazonalidade (período de estiagem e chuva), o ano de 2008 (mais seco), com valores de escores negativos e os anos de 2009 e 2010 (mais úmido) com valores de escores positivos.

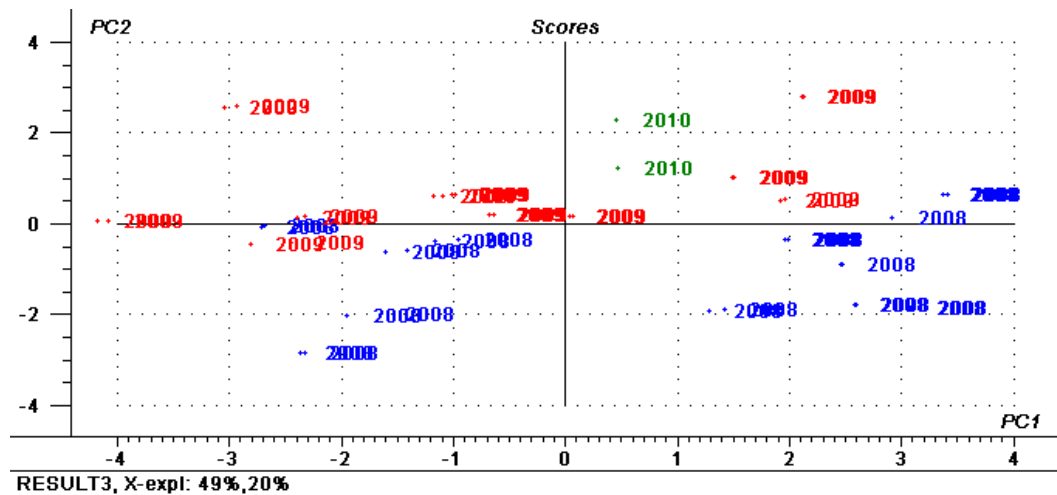


Figura 7.10. Gráfico dos escores das seis primeiras componentes principais para os dados auto-escalados com validação cruzada utilizando os anos de coleta como variável de categoria.

Em concordância com os gráfico dos escores (Figuras 7.9 e 7.10), o gráfico dos pesos (Figura 7.11) ressalta principalmente que condutividade, STD e pH são as variáveis que mais contribuem para o agrupamento das amostras em termos de sazonalidade. O mesmo não pode ser observado em relação às variáveis temperatura e teor de metais, que possuem valores de peso quase nulos.

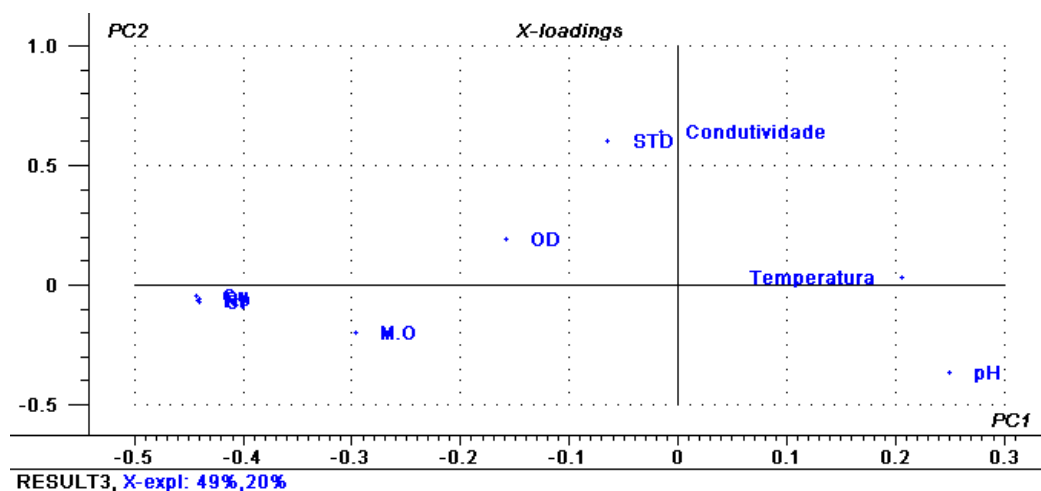


Figura 7.11. Gráfico dos pesos das variáveis físico-químicas e concentração dos metais investigados referentes aos gráficos dos escores das Figuras 7.9 e 7.10.

Embora contribuindo pouco para o agrupamento das amostras em termos de sazonalidade, pode-se observar ainda no gráfico dos pesos que as variáveis M.O e teor de metais possuem valores de pesos próximos. Esse comportamento é esperado, uma vez que a presença de M.O no sedimento aumenta a potencialidade deste material em adsorver metais traço na sua superfície formando complexos estáveis. Esta explicação está de acordo com os trabalhos desenvolvidos por SANTOS *et al*, 2008; SARAIVA *et al*, 2009, DREVER, 1997; THURMAN, 1985. Com valores de pesos próximos, as variáveis STD e condutividade também evidenciam uma correlação esperada uma vez que elevados valores de pluviosidade ocorridos durante os anos de 2009 e 2010 contribuíram para o aumento dos valores de STD e condutividade, que são resultantes do carreamento (lixiviação) do material particulado e solúvel presentes no entorno do corpo hídrico.

Outra análise de componentes principais foi realizada retirando as variáveis temperatura e concentrações de metais, já que as mesmas não influenciaram o agrupamento do banco de dados. Com a retirada dessas variáveis quem passa a evidenciar o agrupamento dos dados em termos de sazonalidade é PC1 com 41% da variância explicada (Figura 7.12). Nesse eixo observa-se o agrupamento das amostras referentes ao período mais úmido (2009 e 2010) com valores de escores negativos e as amostras referentes ao período mais seco (2008) com valores de escores positivos.

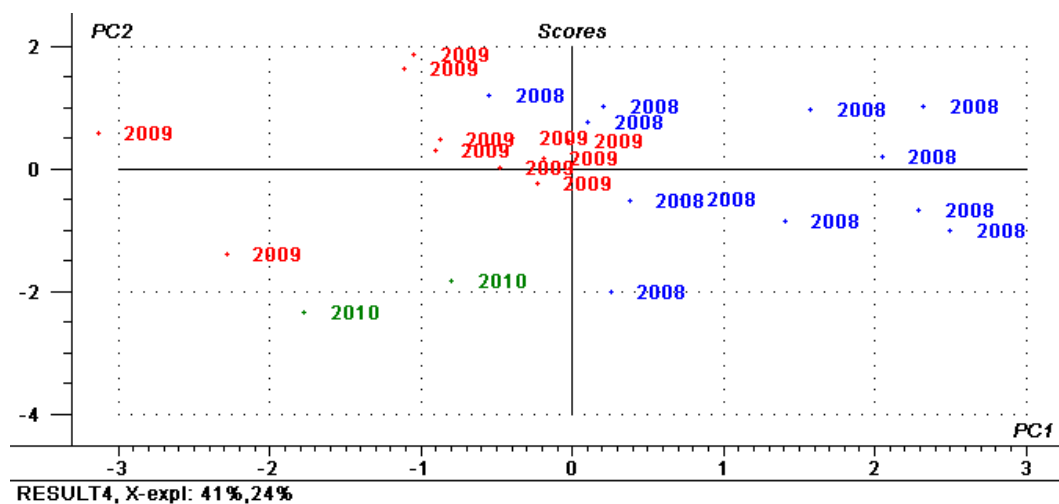
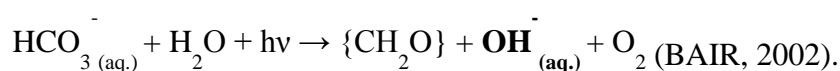


Figura 7.12. Gráfico dos escores das variáveis físico-químicas com exceção da variável temperatura e concentração.

Em concordância com o gráfico dos escores, no gráfico dos pesos (Figura 7.13) pode-se observar que na ausência das variáveis temperatura e concentrações de metais as variáveis que mais contribuíram para os agrupamentos observados nos escores foram as variáveis M.O, pH, condutividade e STD. O pH responde pelo agrupamento das amostras de 2008, período mais seco e que em geral apresentou maiores valores de pH, provavelmente como reflexo do aumento da temperatura favorecendo desta forma a fotossíntese que necessita da luz solar para se processar como mostra o equilíbrio:



As variáveis condutividade e STD respondem pelo agrupamento observado das amostras de 2009 e 2010 (período mais úmido), como justificado anteriormente resultado do maior aporte de material lixiviado do entorno do rio e efeito de carreamento ocorrido ao longo do ambiente em estudo. A M.O também responde pelo agrupamento observado das amostras de 2009, ano em que ocorreram os maiores valores de pluviosidade e que provavelmente foi o evento que contribuiu para o maior aporte de M.O no corpo hídrico.

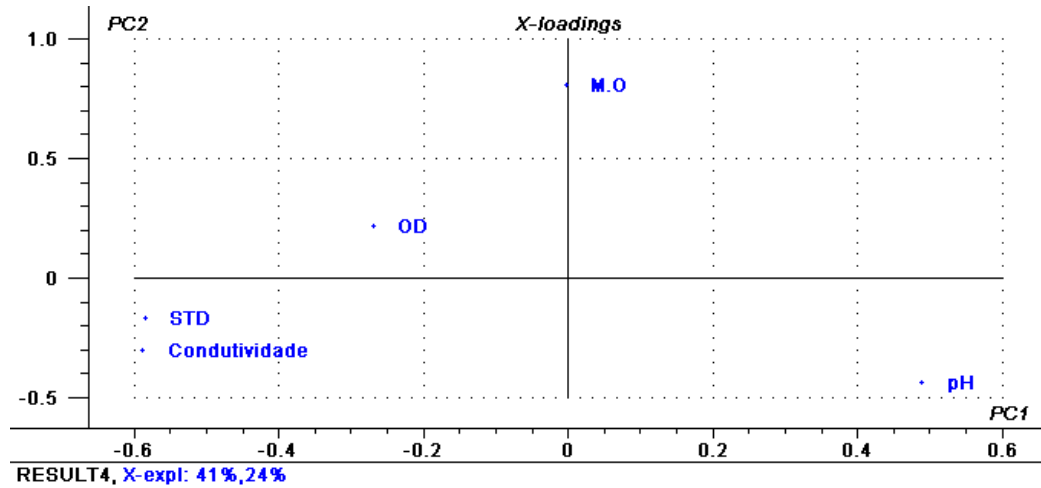


Figura 7.13. Gráfico dos pesos das variáveis físico-químicas com exceção da variável temperatura referente aos gráficos dos escores (Figura 7.12)

8. Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

☞ as flutuações dos parâmetros físico-químicos estão em concordância com a sazonalidade da região;

☞ embora a análise qualitativa dos corantes utilizados no tingimento dos fios tenha evidenciado a presença dos metais Cu e Cr em sua composição, não se pode afirmar que as concentrações encontradas nos sedimentos sejam referentes à produção têxtil presente no local, uma vez que teores desses metais também foram determinados a montante do ponto de lançamento do efluente no período de estiagem;

☞ a análise qualitativa realizada nas amostras de água evidencia a presença de outras espécies metálicas no ambiente em estudo e não somente aquelas determinadas no sedimento do rio. A presença do metal Zn nessa matriz pode ser proveniente de uma possível contaminação das amostras de água durante a coleta ou na etapa de filtração, uma vez que esse metal não foi determinado na matriz sedimento;

☞ a metodologia de extração de metais em sedimento utilizando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio a quente, mostrou-se bastante eficiente para a determinação dos metais Pb e Cu neste tipo de matriz de análise. No entanto o mesmo não pode ser constatado em relação aos metais, Cr, Ni e Cd;

☞ dentre os metais investigados no sedimento, somente Cr e Ni apresentaram teores que ultrapassaram o limite TEL, e apenas Ni ultrapassou o limite inferior americano, ERL;

☞ com o tratamento quimiométrico aplicado tanto nas amostras de água quanto nas amostras de sedimento, observou-se uma separação do banco de dados influenciada pela sazonalidade pluviométrica local;

☞ a análise de componentes principais mostrou uma tendência de separação entre os pontos de coletas quando as variáveis utilizadas foram: todos os parâmetros físico-químicos e as concentrações de metais. No entanto, as diferenças entre os meses de estudo (período chuvoso e de seca) foram mais relevantes do que as diferenças entre os pontos de coleta C, P e X;

☞ os maiores teores de metais encontrados no ponto de coleta X no período chuvoso, foi resultante do carreamento dos metais presentes a montante do ponto de lançamento do efluente e o maior teor de M.O presente nesta área.

9. Propostas Futuras

Como propostas futuras poderão ser desenvolvidos trabalhos que possibilitem:

- i)* empregar outras metodologias de extração de metais em sedimento que possam ter um resultado mais eficiente na determinação dos metais Cr, Cd e Ni;
- ii)* realizar análises quantitativas de metais traço no ambiente aquático e em matrizes biológicas, como peixes e plantas ribeirinhas, no intuito de avaliar o nível toxicológico referente ao metal Cr que apresentou os maiores teores ao longo do período em estudo;
- iii)* identificar a origem de emissão pontual ou difusa dos metais Cr e Ni provavelmente provenientes de cidades vizinhas;
- iv)* incluir medidas Eh e pH em amostras de sedimento.
- v)* Caracterizar o sedimento por difração de raio-X e fluorescência de raio-X.
- vi)* incluir medidas de cor e turbidez para as amostras de água;
- vii)* caracterizar os corantes através de técnicas como: teor de cinzas, CHN, infra-vermelho e espectrometria de massas.

10. Referências

- ABIQUIM, 2007. **Corantes e Pigmentos**. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp>. Acesso em 10/05/2010.
- ADAMS, R. N. **Carbon paste electrodes**. *Anal. Chem.* **1958**, 30, 1576.
- ADRIANO D.C., WENZEL W.W., VANGRONSVELD J., BOLAN N.S. **Role of assisted natural remediation in environmental cleanup**. *Geoderma*, **122**:121-142. 2004.
- ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**. Chemkeys. Disponível on-line em:<<http://www.chemkeys.com>, março/2003>.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soil**. Ed. Hardcore, 1994.
- ALVES, A. N. L. **“Monitoração biológica na exposição ocupacional ao cobalto, aspectos toxicológicos e analíticos associados a um sistema de qualidade”**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Área de toxicologia e análises toxicológicas, São Paulo, pag.: 43 1999.
- ALVES, C. S.; MELLO, G. L. **Manual para o monitoramento hidrológico em fazendas de cultivo de camarão**. Federação da agricultura do Estado de Pernambuco-FAEPE. Comissão Estadual da Carcinicultura- COMCARCI, Serviço de apoio às micros e pequenas empresas em Pernambuco. SEBRAE/PE. 2007.
- ANA. Agência Nacional das Águas. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/AtlanticoNordesteOriental.aspx>>Acesso em 21/05/2010.
- ARANA, L. V. **Princípios químicos de qualidade da água em aquíicultura: uma revisão para peixes e camarões**. 2ª Ed. Editora da UFSC, 2004.
- ARAÚJO, B. F., ALMEIDA, M. G., SALOMÃO, M. S. M., GOBO, R. R., SIQUEIRA, V. C., OVALLE, A. R. C., REZENDE, C. E. **Distribuição de Hg total e suas associações com diferentes suportes geoquímicos em sedimentos marinhos da margem continental brasileira: Bacia de Campos – Rio de Janeiro**. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, 501-507, 2010.
- AXTMANN E. V. & LUOMA S. N. **Large-scale distribution of metal contamination in the finegrained sediments of the Clark Fork River**. *Montana. Appl. Geochem.* 6 (1): 75-88, 1991.
- AZEVEDO, J. C. R; NOZAKI, J; **Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos – MS**. *Quím. Nova*, Vol. 31, nº6, 1324-1329, 2008.

BASTOS, A., O uso do “digestor de alta pressão (HPA)” na mineralização de óleos para determinação de elementos-traço por ICPMS e ICP OES. Dissertação de Mestrado Departamento de Química Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BASTOS, R. C.; PATCHINEELAM, S. R. Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia* e *Rhizophora*. *Quim. Nova.* Vol. 23, nº 6, 2000.

BATLEY, G. E. Trace element speciation analytical methods and problems. Ed.: CRC, Florida, 1990.

BÉCKER, H. Manual de Análise de Águas. UFC. 2001.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLT, M. B. Chemometrics: a practical guide., John Wiley & Sons: New York, 1998.

BEVILACQUA, J. E. Estudos sobre a Caracterização e Estabilidade de Amostras de Sedimento do Rio Tiete, SP. Tese de Doutorado – IQ-USP, pag. 56, 1996.

BORBA, R. P.; COSCIONE, A. R.; FIGUEREDO, B. R.; ZAMBELLO, F. Estudo da especiação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas. *Quim. Nova,* Vol. 32, No. 4, 970-975, 2009.

BORGES, L. C. E.; MOZETO, A. A.; NEVES, E. F.; NETO, W. B.; BEZERRA, J. M. Estudo da capacidade de complexação e sua relação com algumas variáveis ambientais em cinco represas do Rio Tietê/ Brasil. *Quim. Nova,* Vol. 30, No. 7, 1505-1511, 2007.

BORSATTO, J. C. L., BORSATTO, M. V., ORLANDO, J. F. F., SILVA, M.F., SILVA, D. G. K. C. Análise da qualidade da água nos rios Tocantins e Cacao no trecho da construção da Ponte da amizade. *Revista Eng. Ambiental.* Vol. 7, Nº 2, p. 163-177, abr/ jun, 2010.

BOSTELMANN, E. Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares- SP, pag. 32 2006.

BOYD, C. E. Water Quality in Ponds for Aquaculture. *Ala.Agr.Exp.Sta.,* Auburn Univers.,Ala.p.462,1990.

BRIGANTE, J.; ESPÍDOLA, E. L. G. Limnologia fluvial. Ed. RiMa. São Carlos- SP, 2003.

BROEKAERT, J. A. C., GÜCER, S.; ADAMS, F. **Metal speciation in the environment.** Springer, 1991.

BRULAND, K. W.; DONAT, J. R.; HUTCHINS, D.A. **Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters.** *Limnol. Oceanogr.* 36, 1555, 1991.

BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems: an approach.** Horwood Chichester: p.427-610, 1989.

BURTON, G. A. J. **Sediment quality criteria in use around the world.** *Limnology*, Vol. 3, p.65-75. 2002.

CAMPOS, A. E. L.; NUNES, G. S.; OLIVEIRA, J. C. S.; TOSCANO, I. A. S. **Avaliação da contaminação do Igarapé do Sabino (Bacia do Rio Tibiri) por metais pesados, originados dos resíduos e efluentes do Aterro da Ribeira, em São Luís, Maranhão.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 4, 960-964, 2009.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. **Método de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais em águas naturais.** *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 5, 808-813, 2002.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos. Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas.** Ed. Edgard Blucher, FAPESP, 1994.

CARVALHO, A. T.; COSTA, M. L.; ALEMEIDA, H. D. F. **Os sedimentos em suspensão dos rios Purus e Juruá no Estado do Acre. Relatório das atividades desenvolvidas no período de Agosto de 2004 – Julho de 2005.** Projeto GEOSDINTAMA – Geoquímica dos Sedimentos e Solos Atuais Como Parâmetros de Avaliação da Ação do Intemperismo Tropical Na Amazônia: Importância Geológico-Arqueológica e Sócio-Econômica. Processo: 471109 / 2003-7.

CARVALHO, L. M.; SPENGLER, J. C. G.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; DEL-FABRO; RADIS, G.; BOLLI, A.A.; GARCIA, S. C.; MORO, A. M.; ROSA M. R. **Determinação voltamétrica de metais em águas e fluidos biológicos empregando mineralização de amostras com radiação ultravioleta.** *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 6, 1336-1342, 2008.

CCME. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.** Canadian Council of Ministers of the Environment, p.35. 1999.

CETESB. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem.** Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Série relatórios- Apêndice A. CETESB, 2008.

CETESB. **Relatório de qualidade de águas interiores no Estado de São Paulo.** São Paulo. (Relatório Técnico), 2005.

CETESB, 2005. **Variáveis de qualidade de águas.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/aguas/rios/variaveis.asp#oxigenio>>. Acesso em: 22 ago, 2005, 13:30:15.

CHAPMAN, P. M.; M. D. PAINE; A.D. ARTHUR; L.A. TAYLOR. **A Triad study of sediment quality associated with a major, relatively untreated marine sewage discharge.** *Marine pollution Bulletin*, Vol.32, N° 1, p.47-64. 1996.

CHOOTO, P.; WARARATANNANURAK, P.; INNUPHAT, C. **Determination of trace levels of Pb (II) in tap water by anodic stripping voltammetry with boron-doped diamond electrode.** *ScienceAsia*, 36, 150–156, 2010.

CONAMA – Processo nº 02000.001361/2002-79 – Diretrizes Gerais para a Avaliação do Material a Ser Dragado em Águas Jurisdicionais Brasileiras, Visando o Gerenciamento de Sua Disposição – 3ª. Reunião da Câmara Técnica Permanente de Controle Ambiental, 25 de março de 2004.

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

COX, J. A.; TESS, M. E.; CUMMINGS, T. E.; *Rev. Anal. Chem.* **1996**, 15, 173.

CRINI G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.** *Bioresource Technology*, Vol. 97, N° 9, 1061-1085, 2006.

DAUS, B. & ZWANZIGER, H. W. **Heavy Metals in River Sediments – A Chemometrical Evaluation.** *Fresenius J. Anal. Chem*, Vol. 352,. p. 444-450, 1995.

DAVIDSON, C.; THOMAS, R.P.; McVEY, S.E.; PERALA , R.; LITTLEJOHN, D.; URE, A.M. **Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments.** *Anal. Chim. Acta*, Vol. 291, p. 277-286, 1994.

DREVER, J. I.; **The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater environments.** 3rd ed., *Prentice Hall*: New Jersey, 1997.

ECONOMOU, A. **Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis.** *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 4, 2005.

EINAX, J. W., ZWANZIGER, H. W., GEISS, S. **Chemometrics in environmental analysis.** Germany, Wiley company VCH.1997.

ENSAFI, A. A. e Zarei, K. **Simultaneous determination of trace amounts of cadmium, nickel and cobalt in water samples by adsorptive voltammetry using ammonium 2-amino-cyclopentene dithiocarboxylate as a chelating agent.** *Talanta* Vol.52, N° 3, 435-440, 2000.

EPA - Environmental Protection Agency 2005
<www.epa.gov/waterscience/criteria/dissolved/dofacts.html>, Acesso: 03/04/05.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2ª Ed. Rio de Janeiro, Interciência/FINEP, 575p, 1998.

FAST, A.; LANNAN, J. **Pond dynamic processes**. In: **Marine Shrimp Culture: principles**. FAST, ARLO; LESTER, James (Ed.), Amsterdam: *Elsevier Science Publishers.*, p.431-456,1992.

FERREIRA, E. C.; RODRIGUES, S. H. B. G.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. **Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva**. *Eclética Química*, Vol. 27, N° 77, 2002.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. **Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study**. *Sci. Total Environ.* 330, 115, 2004.

SILVA, H. A. F.; SANTOS, E. V. M; SAMPAIO, G. M. M. S.; RODRIGUES, K. A.; ARTHAUD, I. **Ensaio de toxicidade e remoção de corantes têxteis por processo biológico**. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa-PB, 2007.

FISCHER, E., Constant M.G. v. d. Berg. **Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate**. *Anal. Chim. Acta*, 385, 273–280, 1999.

FÖRSTNER U, HEISE S., SCHWARTZ R., WESTRICH B., AHLF W. **Historical contaminated sediments and soils at the river basin scale. Examples from the Elbe River catchment area**. *J. Soils & Sediments*, 4(4):247-260, 2004.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2 ed. Berlin: *Springer-Verlag*, 1981.

FÖRSTNER, U. **Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments**. *Hydrobiology*, Vol. 91, p. 269-284, 1984.

FÖRSTNER, U. **Metal Concentration in Freshwater Sediments – Natural Background and cultural Effects**. In: *Interactions Between Sediments and Freshwater*. *Golterman, H. L. Wagening*, p. 94-103, 1977.

FÖRSTNER, U. SOLOMONS, W.; STIGLIANI, W. M., **Biodynamics of Pollutants in Soils and Sediments**; eds.; Springer: Berlim, cap. 11, 1995.

FÖRSTNER, U. **Traceability of sediment analysis Trends**. *Anal. Chem.*, v.23, p.217-236, 2004.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment.** Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, p. 486, 1983.

FROEHLER, S. & MARTINS, R. F. **Avaliação DAC composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba.** *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 8, 2020-2026, 2008.

FURTADO, A. L. dos S.; PETRUCIO, M. M. **Concentração de nitrogênio e fósforo na coluna d'água da Lagoa Imboassica.** Em: ESTEVES, F. A., Ecologia das Lagoas Costeiras do Parque Nacional da Restinga de Jurubatiba e do Município de Macaé (RJ), 1998.

GATTI, L. V. **Distribuição de Metais em Testemunhos de Sedimentos de Duas Lagoas Marginais do Rio Moji-Guaçu.** (E. E. de Jataí, Luiz Antônio, SP) – Tese de Doutorado - São Carlos, SP, 1997.

GHONEIM, M. M.; HASSANEIN, A. M.; HAMMAM, E.; BELTAGI, A. M. **Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode.** *Fresenius' J. Anal. Chem.* Vol. 367 p. 378-383. 2000.

GIANNINI, P. C. F.; RICCOMINI, C. **Sedimentos e Processos Sedimentares.** In: *Decifrando a Terra.* Oficina de Textos, cap. 9, p. 167-179, 2000.

GONZALEZ, M.J.; RAMOS, L.; HERNÁNDEZ, L. M. **Distribution of Trace Metals in Sediments and the Relationship with their Accumulation in Earthworms.** *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 57, p. 135-150, 1994.

GOVERNO DA PARAÍBA, 2006. Jornal da União-online <http://www.auniao.pb.gov.br/v2/index.php?option=com_content&task=view&id=2704&Itemid=44> Acesso em 21/05/2010.

GRASSI, M. T.; SHI, B.; ALLEN, H. E. **Partition of copper between dissolved and particulate phases using aluminum oxide as an aquatic model phase: effects of pH, solids and organic matter.** *J. Braz. Chem. Soc.*, 11, 516, 2000.

GRASSI, M. T.; SODRÉ, F. F.; ZAMORA, P. G. P. **Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre.** *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 695-700, 2004.

GUARATINI, C.C.I., ZANONI, M.V.B. **Corantes têxteis.** *Quím. Nova*, 23(1) (2000) 71-78.

HALIMOON, NORMALA & YIN, R. G. S. **Removal of Heavy Metals from Textile Wastewater using Zeolite.** *EnvironmentAsia* 3(special issue), 124-130, 2010.

HARDY, R.; **Temperatura a vida animal. Temas e vida animal.** *Temas de Biologia.* São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária Ltda.- EDUSP, Vol.24, p.91, 1981.

HARSH, J. B., H. E. DONER. **Specific adsorption of copper on a hydroxy-aluminum-montmorillonite complex.** *Soil Sci. Soc. Am. J.* Vol. 48:1034–1039, 1984.

HONEYMAN, B. D.; SANTOSCHI, P. H. **Metals in aquatic systems.** *Environ. Sci. Technol.* Vol. 22, 862, 1988.

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

JARDIM, W. F. **Metais Pesados, um dano irreparável.** *Rev. Brasil. Tecnol*, Vol.14, p.41-45, 1983.

KAZI, T.G.; ARAIN, M.B.; JAMALI, M.K; JALBANI, N.; AFRIDI, H.I; SARFRAZ, R.A.; BAIG, J.A.; SHAH, A.Q. **Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 72. 301. 2009.

KEPENYES, J.;VÁRADI, L. **Aeration and oxygenation in aquaculture.** In: **Inland Aquaculture Engineering.Aquaculture Development and Coordination Program,UNDP/FAO/UDCP/REP/84/21,p.473-507,1984.**

KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. **Trace element analytical methods and problems.** Batley, G. E.; Ed.; CRC. Press : Boca Raton, 1989.

KRAUSE, P.; ERBSLÖH, R.; NIEDERGESÄß, R.; PEPELNIK, E.; PRANGE, A. **Comparative Study of Different Digestion Procedures Using Supplementary Analytical Methods for Multielement-Screening of more than 50 Elements in Sediments of the River Elbe.** *Fresenius*, Vol.353, pp. 3-11, 1995.

KRÓLICKA, A.; PAULIUKAITÉ, R.; SVANCARA, I.; METELKA, R.; BOBROWSKI, A.; NORKUS, E.;KALCHER, K.; VYTRAS, K. **Bismuth-film-plated carbon paste electrodes.** *Electrochemistry Communications*, Vol.4, 193–196, 2002.

KRUG, F. J.; *I workshop on methods of sample preparation.* Piracicaba, Brasil, 1996.

KUNZ, A. **Competição entre complexação e adsorção de cobre em esgoto sanitário.** Tese de doutorado, UNICAMP-SP, pag. 42, 1994.

LAWLER, A. J; LEONARD, J. N.; FERGEN, R. E.; BOOTLE, P. N. **Measuring aquatic metals.** *Wat. Environ. Technol.* Jan.,p.34-37, 1995.

LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; PIRES, M. A. F. **Influência da mineralogia dos sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público.** *Quim. Nova*, Vol. 26, N° 1, 13-20, 2003.

LENA, J. C.; PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K. G.; JÚNIOR, H. A. N.; SILVA, E. P. **Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos-traço em sedimentos.** *Quim. Nova*, Vol. 30, Nº 5, 1249 – 1255, 2007.

LIBES S.M. **An introduction to marine biogeochemistry.** *John Wiley & Sons, Inc.* p: 734, 1992.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V. **Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier.** *Quim. Nova*, vol. 24, n. 6, 734-74, 2001.

LINDSAY, W.L. **Zinc in soils and plant nutrition.** *Adv. Agron.*, 24:147-186, 1972.

LIU, W. X.; LI, X. D.; SHEN, Z. G.; WANG, D. C.; WAI, O. W. H.; Li, Y. S. **Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediment of the Pearl River Estuary.** *Envir. Pollution*, 121, 377-388, 2003.

MACKAY, M. D.; ROBERTS, P. V.; CHERRY, J. A. **Transport of Organic Contaminants in Groundwater.** *Environmental Science & Technology*, 19(5): 384-392, 1985.

MASSART, D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; BUYENS, L. M. C.; JONG, S. DE LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A.** Amsterdam: ELSEVIER, 1997.

MELENDEZ, B.; FUSTER, J. M. *Geologia*. 4. ed. Madrid: Paraninfo, 1978.

MELENDEZ, B.; FUSTER, J. M.. *Geologia*. 4.ed. Madrid: Paraninfo, p. 911, 1984.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **VOGEL:Análise Química Quantitativa.** 6ª Ed. LTC, 2002.

MENDIGUCHÍA, C.; MORENO, C.; GALINDO-RIANO, M. D.; GARCIA-VARGAS, M. **Using chemometrics tools to assess anthropogenic effects in river water. A case study: Guadalquivir River (Spain).** *Analytica Chimica Acta*, 515:143, 2004.

MENEGÁRIO, A. A., GINÉ, M. F. **Determinações multi-elementares de metais, sulfato e cloreto em amostras de água por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS).** *Quim. Nova*, 21(4), 1998.

MEYLAN, S.; ODZAK, N.; BEHRA, R.; SIGG, L. **Speciation of cooper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models.** *Anal. Chim. Acta*, 510, 91, 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. Paraíba. Diagnóstico do município de São Bento. Outubro de 2005.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2004. Disponível em: <<http://pnrh.cnrh-srh.gov.br/>>. Acesso em: 21/04/2008.

MONTASER, A., **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. Wiley-VCH, 1998.

MONTASER. A. & GOLIGHTLY. D. W. **Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry**, 2nd Ed. VCH Publishers, New York, 1992.

MOREIRA, R. C. A.; BOAVENTURA, G. R. **Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do Lago Paranoá- DF**. *Quim. Nova*, Vol.26, N° 6, p. 812-820, 2003.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G.; **Principles and Applications of Aquatic Chemistr**. John Wiley: New York, 1993.

MUDROCH, A; MACKNIGHT, S. D.; **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling** – CRC, U.S., 1991.

NOVOZAMSKY, I.; LEXMOND, T.M.; HOUBA, V.J.G. **A Single Extraction Procedure of Soil for Evaluation of Uptake if some Heavy Metals by Plants**. *Intern. J. Environ, Chem.*, 51, p. 47-58, 1993.

PAULSEN, C.; AMY, G. **Regulation metal toxicity in storm-water**. *Wat. Technol.* July, Vol.5, N° 7, p.44-49, 1993.

PEDROSO, M. P. **Determinação de mercúrio orgânico e inorgânico por CVC-GF AAS em tecido muscular de peixe após extração seletiva**. Dissertação de Mestrado. UFSM, RS, Brasil, pag. 47, 2005.

PELEGRINI, R. T., PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; DE MORAES, S. G.; MOLEIRO, P.; REYES, J. ; DURÁN, N. **Degradation of reactive dyesi. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes**. *Chemosphere*, 38, 4, 835 - 852, 1999.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S. S.; KUBOTA, L. T. **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas**. *Quim. Nova*, Vol. 25, N° 6, 1012-1021, 2002.

PLAMBECK, J.A, **“Eletroanalytical Chemistry: Basic Principles and Applications”**, Jonh Willey & Sons, 1982, New York.

QUEVAUVILLER, PH., MAIER, E.A. **Interlaboratory studies and certified reference materials for environmental analysis – The BCR approach. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. 22. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1999.

RAURET, G. **Extraction Procedures for the Determination of Heavy Metals Contaminated Soil and Sediment.** *Talanta*, 46. p. 449-455, 1998.

RAVERA, O. **Importance and difficulties of research on metal speciation in the aquatic ecosystem: An ecologist's viewpoint.** *Annali Di Chimica*, Jul/Agu, 94IS 7-8BP 495, 2004.

RAVICHANDRAN, K.; BALDWIN, R. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 126, 293.

RESOLUÇÃO CONAMA n° 357 de 25 de março de 2005.

ROCHA, J C; ROSA, A H; CARDOSO, A A. **Introdução à Química Ambiental.** 2.ed. Ed. Bookman, Porto Alegre, 2008.

ROCHA, J. B. V. **São Bento- Estudo sobre a manufatura de redes-de-dormir.** Ed. UFPB, 1983.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A.; **Introdução a Química Ambiental.** Porto Alegre: Ed. Bookman, 2004.

ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; **Substâncias Húmicas Aquáticas: interações com espécies metálicas.** São Paulo: Ed. UNESP, 2003.

ROCHA, J.C.; TOSCANO, I.A.S.; BURBA, P. **Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate.** *Talanta*, Vol. 44, p.69-74, 1997.

ROSATTO, S. S.; FREIRE, R. S.; DÚRAN, N.; KUBOTA, L. T. **Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental.** *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 77-86, 2001.

ROSOLEN, V.; HERPIN, U.; COELHO, N. M. M.; COELHO, L. M.; BRITO, J. L. S. B.; SILVA, L. A.; LIMA, S. C. **Qualidade dos sedimentos no rio Uberabinha (Uberlândia, MG) e implicações ambientais.** *Revista Brasileira de Geociências*. 39(1): 151-159, março de 2009.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SANCHES, J. F.; RAURET, G.; URE, A. M.; MUNTAU, H. **Methodologies for Soil and Sediment Fractionation Studies.** *Quevauviller, Ph.*, ed.; RSC: Cambridge, cap. 2, 2002.

SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle.** *Springer-Verlag*, Berlin, 349, 1984.

SALOMONS, W., FÖRSTNER, U. **Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments.** *Hydrobiology*, Vol. 91, p. 269-284, 1984.

- SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. **Conseqüência do manejo do solo na distribuição de metais pesados em um agrossistema com feijão-de-vagem (*Phaseolus vulgaris* L.).** *R. Bras. Ci. Solo*, Vol. 27, p. 191-198, 2003.
- SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P.; OLIVEIRA, E. **Estudo da mobilização de metais elementos traços em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro aplicando análises de componentes principais.** *Quim. Nova*, Vol. 31, N° 5, 1107-1111, 2008.
- SARAIVA, V. K.; NASCIMENTO, M. R. L.; PALMIERI, H. E. L.; JACOMINO, V. M. F. **Avaliação da qualidade de sedimento- estudo de caso: sub-bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco.** *Quim. Nova*, Vol. 32, N° 8, 1995-2002, 2009.
- SHEFFER, E. W.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. **Fatores quem governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis.** *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 2, 332-338, 2007.
- SHI, B.; ALLEN, H. E.; GRASSI, M. T.; Ma, H. **Modeling Copper Partitioning in Surface Waters, Water Research.** *Water Res.* 32, 3756, 1998.
- SILVA, F. V.; KAMOGAWA, M. Y.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. **Discriminação geográfica de águas minerais do Estado de São Paulo através da análise exploratória.** *Eclética Química*, 27, 91, 2002.
- SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C. **Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz.** *Quim. Nova*, Vol. 31, N° 6, p. 1385-1391, 2008.
- SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de Valores-Guias de qualidade de sedimento para metais: experimentos de campo e laboratório.** (Tese Doutorado). EESC, USP, São Carlos, 145 p, 2003.
- SIMIELLI, M. E. *Atlas geográfico escolar*. 33. Ed. São Paulo: Ática, 2002, p. 41. Escala 1:10.000.000.
- SINGH, K. P.; MALIK, A.; MOHAN, D.; SINHA, S. **Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)— A case study.** *Water Research*, 38, 3980–3992, 2004.
- SKOOG, D.A.; WEST, D. M. e HOLLER, J. F. **“Fundamentals of Analytical Chemistry”, 6th ed.,** Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.
- SMITH, K. S.; HUCK, H. L. O. **The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part A, Plumlee, G. S.; Logsdon, M.J., Eds.:** Society of Economic Geologists. *Reviews in Economic Geology*, cap. 2, 1999.
- SODRÉ, F. F.; ANJOS, V. E.; PRESTES, E. C.; GRASSI, M. T. **Identification of copper sources in urban surface Waters using principal component analysis based on aquatic parameters.** *J. Environ. Monit.* 7, 581. 2005.

SODRÉ, F. F.; ZALMORA, P. G. P.; GRASSI, M. T. **Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre.** *Quim. Nova*, Vol. 27, n° 5, 695-700, 2004.

SOUSA, A. C. **Avaliação do funcionamento de uma estação de tratamento de esgoto doméstico e desenvolvimento de um novo método para determinação de**

DQO usando espectrometria NIR e quimiometria. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2007, Tese de Doutorado, 80p.

SPANO, N. A.; PANZANELLI, P. C.; PIU, M. I.; PILO, G.; SANNA, R. ;SEEBER, A. ;TAPPARO, **Anodic stripping voltammetric determination of traces and ultratraces of thallium at a graphite microelectrode: Method development and application to environmental waters.** *Anal. Chim. Acta* 553, 201–207, 2005.

STUMM, W.; MORGAN, J.J.; *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and rates in natural waters.* A Wiley- Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC. 3rd.ed, 1995.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. **Partitioning of trace metals in sediments: Relation ships with bioavailability.** *Hydrobiol.* Vol.149, p.43-52, 1987.

THOMA, G. J.; REIBLE, D. D.; VALSARAJ, K. T. **Efficiency of capping contaminated sediments in situ. 2. Mathematics of diffusion-adsorption in the capping layer.** *Environ. Sci. Technol.* Vol. 27, p. 2412, 1993.

THURMAN E. M. **Organic Biogeochemistry of Natural Waters.** Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, *The Netherlands*, p. 407, 1985.

TONIETTO, A. E.; GRASSI, M. T.; LOMBARDI, A. T. **Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: Efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas.** Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, 2006, Dissertação de Mestrado.

TOSCANO I .A. S. **Estudo da labilidade de metais, utilizando resinas de base celulósica hyphan e fosfato de celulose, em substâncias húmicas aquáticas extraídas por ultrafiltração.** Dissertação de mestrado. Instituto de Química de Araraquara, UNESP, pag.39, 1995.

TOWNSEND, A. T.; PALMER, A. S.; STARK, S. C.; SAMSON, C.; SCOULLER, R. C.; SNAPE, I. **Trace metal characterisation of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts.** *Baseline / Marine Pollution Bulletin* 54, 226–246, 2007.

URASA, I.T. & MACHA, S.F. **Speciation of Heavy Metals in Soils, Sediments, and Sludges Using D.C. Plasma Atomic Emission Spectrometry Coupled with Ion Chromatography.** *Intern. J. Environ. Anal.*, Vol. 64, p. 83-95, 1996.

VIEIRA, F.A. **Estudos sobre o comportamento do antimoniato de meglumina no corpo humano e em macacos *Rhesus***. Tese de Doutorado Departamento de Química Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, pag. 57, 2008.

WANG, J. **“Stripping Analysis-Principles, Instrumentation and Application”**, VCH Publishers, 1985, Deerfield Beach, 1985.

WANG, J. **Modified electrodes for electrochemical sensors**. *Electroanalysis* **1991**, *3*, 255.

WANG, J.; LU, J.; KIRGOZ, U. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. **Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes**. *Anal. Chim. Acta*, 434, 29–34, 2001.

WANG, X. Q.; THIBODEAUX, L. J.; VALSARAJ, K. T. **Efficiency of capping contaminated bed sediments in situ. 1. Laboratory-scale experiments on diffusion-adsorption in the capping layer**. *Environ. Sci. Technol.* Vol. 25, 1578, 1991.

WARREN, I. A.; HAACK, E. A. **Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments**. *Earth-Sci. Rev.*, Vol. 54, 261, 2001.

WASSERMAN, J. C.; HACON, S. S.; WASSERMAN, M. A. **O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico**. *Mundo & Vida*, Vol. 2 (1/2), 2001.

WISHART, D.; CLUSTAN C. **User manual**. Edinburg: edinburg. University Program Library Unit., 1978.

XUE, H.; ZIGG, L. **Free cupric ion concentration and Cu (II) speciation in a eutrophic lake**. *Limnol.Oceanogr.* Vol. 38, p.1200-1213, 1993.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. **Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas**. *Quím. Nova*. Vol.21. N°5. 551. 1998.

ZANONI, M. V. B. & CARNEIRO, P. A. **O descarte dos corantes têxteis**. *Ciência Hoje*, Vol. 29, n° 174, 2001.

ZHOU J. L., LIU Y. P., ABRAHAMS P. W. **Trace metal behaviour in the Conwy estuary, North Wales**. *Chemosphere*, Vol. 51, p.429-440, 2003.

ZIMERMANN, S.; RIBEIRO, R. P.; VARGAS, L.; MOREIRA, H. L. M. **Fundamentos da moderna aquicultura**. Canoas: Ed. ULBRA, pag.200, 2001.

11. Apêndice

Índice pluviométrico dos últimos cinco anos da cidade de Brejo do Cruz-PB

Ano	Pluviosidade (mm de H ₂ O)					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Janeiro	42,4	0,0	25,2	70,7	100,7	130,6
Fevereiro	118,7	225,2	200,1	79,6	125,5	21,5
Março	278,0	195,2	145,4	599,6	164,9	59,5
Abril	54,5	199,8	177,4	335,1	358,4	325,8
Maio	63,8	297,4	23,8	231,1	252,3	*
Junho	44,5	40,8	68,9	54,4	73,8	*
Julho	2,0	5,2	1,9	21,6	54,2	*
Agosto	2,0	11,0	0,8	5,5	112,9	*
Setembro	0,0	0,0	0,0	0,0	3,9	*
Outubro	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	
Novembro	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	
Dezembro	114,0	0,0	4,1	4,8	82,5	
Média	60,0	81,3	54,0	116,9	110,8	134,4
Média das Médias			92,9			

Fonte: AESA