

DANIELA MARQUES ALEXANDRINO

AVALIAÇÃO SAZONAL DE METAIS MAJORITÁRIOS Ca, Mg, Na e K E TRAÇO Cu, Zn, Cd e Pb SOB A INFLUÊNCIA DE ATIVIDADES AGRÍCOLAS NA BACIA DE DRENAGEM DO RESERVATÓRIO ÁGUA FRIA, BARRA DO CHOÇA-BA.

Vitória da Conquista – BA
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Daniela Marques Alexandrino

**AVALIAÇÃO SAZONAL DE METAIS MAJORITÁRIOS Ca,
Mg, Na e K E TRAÇO Cu, Zn, Cd e Pb SOB A INFLUÊNCIA
DE ATIVIDADES AGRÍCOLAS NA BACIA DE DRENAGEM
DO RESERVATÓRIO ÁGUA FRIA, BARRA DO CHOÇA-BA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Lúcia Pires dos Santos

Co-orientador: Prof. Dr. José Soares dos Santos

(...) Até agora não pudemos saber se há ouro ou prata nela,
ou outra coisa de metal, ou ferro; nem lha vimos.
Contudo a terra em si é de muito bons arçes frzescos
e temperados como os de Entre-Douro-e-Minho,
porque neste tempo d'agora assim os achávamos como os de lá.
Águas são muitas; infinitas.
Em tal manzira é graciosa que, querendo-a aproveitar,
dar-se-á nela tudo; por causa das águas que tem! (...)

Carta de Pero Vaz de Caminha, ao rei de Portugal.

Dedico aos meus amados pais
Parmênio e Neusa e
minha querida filha Victoria.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Dr^a. Maria Lúcia e Dr. José Soares por toda a confiança, por todo o auxílio prestado no desenvolvimento deste trabalho e pelo grande exemplo de seriedade, competência e ética.

Aos professores membros da banca examinadora, Dr. Marcos Bezerra e Dr. Walter Nei, por todas as valiosas sugestões.

A galera do laboratório de Química Analítica, em especial a Zuleide “heim, heim...” e aos grandes companheiros: Julian e Robson, pelo apoio, amizade e por tornarem o ambiente de trabalho sempre agradável e estimulante.

Agradeço aos amigos de Jequié: Rita e Germarino pelo aconchego, as amigas: Elenir pelas “resenhas” durante o período que estávamos cursando as disciplinas, Creuza pelo carinho, paciência e por me hospedar em sua casa, a dupla dinâmica: Angélica e Melina, companheiras “*prá cumê água*”.

Aos companheiros de trabalho do Centro Integrado de Educação Navarro de Brito e do Colégio da Polícia Militar Eraldo Tinoco, em especial aos meus amáveis diretores: Marlúcio Gomes e Hélio Almeida, pela confiança.

Ao professor MSc. Jacson Tavares de Oliveira pelo grande apoio e atenção na pesquisa sobre o município de Barra do Choça.

Ao meu querido Henry pelo companheirismo e força em todos os momentos difíceis, por toda a compreensão, o amor e carinho durante estes anos e minha nova família (Maísa, Henrique, Vera e Murilo).

À minha querida família que está no Guarujá: minha avó Estela (*in memorian*), Sr. Parmênio, D. Neusa, Frank e Debi... Jamais conseguirei agradecer o suficiente a todos vocês!

À minha filha Victoria por ter convivido tanto tempo distante da mãe, enquanto estava me dedicando aos estudos acadêmicos...

Agradeço em especial ao meu pai, a quem dedico integralmente este trabalho, por todo o seu amor incondicional, ensinamentos e pelo exemplo de vida, o responsável por me deixar “voar” cada vez mais longe, perseguir objetivos cada vez maiores.

A Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), pelo apoio financeiro.

A Deus, pela perseverança e nunca me abandonar, mesmo nos momentos mais difíceis dessa longa jornada.

Muito obrigada a todos !!!

SUMÁRIO

RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE QUADROS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	i
1.1 INTRODUÇÃO.....	i
1.2 OBJETIVOS.....	iv
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	iv
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	v
2.1 RECURSOS HÍDRICOS E FONTES DE ORIGENS DOS METAIS.....	v
2.2 METAIS TRAÇO EM AMBIENTE AQUÁTICO E NOS SEDIMENTOS	vii
2.3 METAIS EM ORGANISMOS	xii
2.4.1 MAJORITÁRIOS: Ca, Mg, Na e K.....	xiii
2.4.2 METAIS TRAÇO: Cu, Zn, Cd e Pb.....	xv
2.4.2.1 COBRE	xv
2.4.2.2 ZINCO	xvi
2.4.2.3 CÁDMIO	xvii
2.4.2.4 CHUMBO.....	xviii
2.4.3 PRÉ-CONCENTRAÇÃO	xviii
2.5 SALIZINAÇÃO	xxii
2.6 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	xxiii
2.7 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS)	xxvi
2.7.1 DETERMINAÇÃO DE METAIS.....	xxix
3. MATERIAIS E MÉTODOS	xxx
3.1 JUSTIFICATIVA E HIPÓTESE	xxx
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO	xxxii
3.3 HIDROGRAFIA.....	xxxii
3.4 CLIMA E VEGETAÇÃO	xxxv
3.5 SOLOS: TIPOS, USO E OCUPAÇÃO DA ÁREA DE ENTORNO DO RESERVATÓRIO	xxxvi
3.6 AMOSTRAGENS.....	39
3.7 ÍNDICE PLUVIOMÉTRICO	49

3.7.1 PARÂMETROS DE MÉRITO EM FAAS.....	50
3.8 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	51
3.8.1 VIDRARIAS E OUTROS MATERIAIS.....	51
3.8.2 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	52
3.8.4 EQUIPAMENTOS	53
3.9 LIMPEZA DO MATERIAL	53
3.10 COLETAS	54
3.10.1 ÁGUA.....	54
3.10.1.2 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS METAIS TRAÇOS Cu, Zn, Cd e Pb .	55
3.10.3. SEDIMENTO	56
3.11 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL	58
3.11.1 DETERMINAÇÃO DE METAIS TROCÁVEIS	58
3.11.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS LIGADOS A ÓXIDOS DE Fe e Mn	58
3.11.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS LIGADOS A MATÉRIA ORGÂNICA.....	59
3.11.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS PSEUDO-TOTAIS.....	59
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1 DINÂMICA DAS ESPÉCIES: Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cu ²⁺ e Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺ NA COLUNA D'ÁGUA	62
4.1.1 AMOSTRAGEM DE SETEMBRO DE 2006	62
4.1.2. AMOSTRAGEM DE DEZEMBRO DE 2006	64
4.1.3. AMOSTRAGEM DE MARÇO DE 2007	66
4.1.4. AMOSTRAGEM DE JUNHO DE 2007	67
4.1.5. AMOSTRAGEM DE SETEMBRO DE 2007	68
4.1.6. AMOSTRAGEM DE NOVEMBRO/DEZEMBRO DE 2007	73
4.1.7. AMOSTRAGEM DE FEVEREIRO DE 2008.....	76
4.2. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ NO SEDIMENTO E DE Cu ²⁺ e Zn ²⁺ , Cd ²⁺ e Pb ²⁺ NAS FASES TROCÁVEL, LIGADOS A ÓXIDOS DE Fe e Mn, LIGADOS A MATÉRIA ORGÂNICA E PSEUDOTOTAL.	83
4.2.1. METAIS TROCÁVEIS	88
BIBLIOGRAFIA	90

RESUMO

As bacias hidrográficas dos rios Pardo e de Contas atravessam a região sudoeste do Estado da Bahia. Essas bacias drenam áreas com influência agropecuária e variados tipos climáticos, que influenciam de forma significativa as características físico-químicas de suas águas. Assim, no presente estudo avaliou-se a qualidade das águas e sedimentos em áreas de captação superficial para abastecimento público pertencentes aos sistemas Água Fria e Anagé. Foram realizadas análises de metais majoritários (Ca, Mg, Na e K) e elementos-traço (Cu, Zn, Cd e Pb) da água superficial e do sedimento nas frações: trocável, ligados a óxidos de ferro e manganês, ligados a matéria orgânica e lixiviados. Coletaram-se amostras de água superficial e de sedimento próximos aos pontos de captação e em pontos afluentes dos sistemas Água Fria com periodicidade trimestral entre os meses setembro de 2006 a setembro de 2007, e bimestral entre os meses de novembro/dezembro de 2007 e fevereiro de 2008 nos sistemas Água Fria e Anagé totalizando sete campanhas de campo, representando inicialmente duas amostras por ponto e posterior ampliação para cinco amostras no sistema Água Fria e quatro amostras no sistema Anagé totalizando vinte e oito amostras coletadas. Os elementos analisados foram selecionados atendendo-se as exigências de duas legislações federais: a resolução CONAMA 20/86 e 357/05. Analisou-se as espécies (Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn Cd e Pb) através da técnica de espectrometria de absorção atômica em chama, no sedimentos aplicou-se a técnica de extração seqüencial de acordo com protocolo da Comunidade Européia de Referência (BCR). As amostras de água foram pré-concentradas utilizando espuma de poliuretano impregnada dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC). As análises químicas revelaram que a concentração de Zn excederam daquelas estabelecidas por lei para as águas de rio Classe 2. Os sistemas Água Fria e Anagé pertencentes às diferentes bacias analisadas mostraram concentrações de metais distintas. Para o sistema Anagé a razão de absorção de sódio (RAS) foi bastante alta, devido à inundação em determinados pontos inviabilizando essas águas para o uso na irrigação.

ABSTRACT

The Watershed of rivers Pardo and Contas through the southwest region of the state of Bahia. These basins draining areas of agriculture and various types influence climate that influence in any significant way the physical and chemical characteristics. Thus, in this study is the quality of water and sediment in areas of catchment surface for public supply systems belonging to Água Fria and Anagé. We performed analyses of majority metals (Ca, Mg, Na and K) and trace elements (Cu, Zn, Pb and Cd) of surface water and sediment in fractions: exchangeable, linked to iron and manganese oxides, associated with organic matter and leachate. It is collected samples of surface water and sediment coming to the point of capture and tributaries at the Água Fria systems with a quarterly basis in the period September 2006 to September 2007, and bimonthly in the months of November/December 2007 and February 2008 in Água Fria and Anagé systems totaling seven campaigns of field, initially representing two samples by point, and later expanding to five Água Fria samples in the system and four samples in the system Anagé totaling 28 samples. The elements examined were selected given to the requirements of two federal laws: the resolution CONAMA 20/86 and 357/05. The species Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Pb and Cd were analyzed by using the technique of Flame Atomic Absorption Spectrometry, sediment was applied the technique of extraction Sequential according to protocol BCR. Samples of water were pre-concentrated use of polyurethane foam impregnated diethyldithiocarbamate sodium (NaDDC). The chemical analysis showed that the concentration of Zn exceeded those established by law to the waters of River Class 2. The Água Fria and Anagé systems belonging to different ponds examined showed concentrations of different metals. For system Anagé the ratio of sodium absorption (SAR) was quite high, due to flooding in some points impossible these waters for use in irrigation.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica (Atomic Absorption Spectrometry)

BCR – Comunidade Européia de Referência (European Communities Bureau of Reference)

CE – Condutividade Elétrica

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CCME – Conselho Canadense de Meio Ambiente (Canadian Council of Ministers of the Environment)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EBDA – Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola

Eh – Potencial Redox

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry)

PEL – Probable Effect Level

RAS – Razão de Adsorção de Sódio

SBHRAF – Sub Bacia Hidrográfica do Rio Água Fria

SBHRM – Sub Bacia Hidrográfica do Rio dos Monos

SPE – Extração em Fase Sólida (Solid Phase Extraction)

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

TEL – Threshold Effect Level

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores norteadores de metais em sedimento de rio, segundo parâmetros preconizados pela CETESB.....	x
Tabela 2. Órgãos e áreas afetadas por alguns elementos traço.....	xii
Tabela 3. Extração de metais associado às diferentes fases químicas nos sedimentos.....	xxvi
Tabela 4. Amostragem de água e sedimento realizados no período de setembro de 2006 a fevereiro de 2008, no sistema do Reservatório Água Fria e Anagé.	40
Tabela 5. Pontos de coleta com a sua exata localização	41
Tabela 6. Caracterização dos pontos de amostragem.....	41
Tabela 7. Pontos de coleta com a sua exata localização	45
Tabela 8. Caracterização dos pontos de amostragem.....	45
Tabela 9. Comprimento de onda e limite de detecção instrumental para cada elemento.....	51

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I (P3) e Água Fria II (P5), coletadas em setembro de 2006.62
- Quadro 2.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em dezembro de 2006.65
- Quadro 3.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em março de 2007.66
- Quadro 4.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em junho de 2007.....68
- Quadro 5.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em setembro de 2007.69
- Quadro 6.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Água Fria, coletadas em novembro de 2007.73
- Quadro 7.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Anagé, coletadas em dezembro de 2007.74
- Quadro 8.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Água Fria, coletadas em fevereiro de 2008.76
- Quadro 9.** Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Anagé, coletadas em fevereiro de 2008.79
- Quadro 10.** Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L^{-1} em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em setembro de 2006.....84
- Quadro 11.** Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L^{-1} em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em dezembro de 2006.....84
- Quadro 12.** Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L^{-1} em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em março de 2007.....85

Quadro 13. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L ⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em junho de 2007.	85
Quadro 14. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L ⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em setembro de 2007.	86
Quadro 15. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L ⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em novembro de 2007.	86
Quadro 16. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L ⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Anagé, coletadas em novembro de 2007.	87
Quadro 17. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L ⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em fevereiro de 2008.	87
Quadro 18. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L ⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Anagé, coletadas em fevereiro de 2008.	88
Quadro 19. Percentagem dos metais trocáveis em água nas amostras de sedimento coletadas nos sistemas Água Fria e Anagé.	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema dos processos que atuam na interface sedimento-água.	ix
Figura 2. Montagem do cartucho para pré-concentração de amostras de água.	xx
Figura 3. Etapas de condicionamento e separação em cartuchos ⁶⁷	xxi
Figura 4. Representação esquemática do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão óptica (OES).	xxvii
Figura 5. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no FAAS.	xxix
Figura 6. Bacia de captação Água Fria, uso da terra em 1974.	xxx
Figura 7. Bacia de captação Água Fria, uso da terra em 2004.	xxxii
Figura 8. Mapa de Localização da bacia de captação das barragens Água Fria I e II, Barra do Choça-Bahia.	xxxii
Figura 9. Representação das bacias existentes na região de Barra do Choça.	xxxiii
Figura 10. Localidades abastecidas pelas barragens Água Fria I e II.	xxxiv
Figura 11. Imagem satélite do sistema Água Fria.	xxxiv
Figura 12. Esboço Pedológico do Município de Barra do Choça - BA, com destaque para a bacia de captação das barragens Água Fria I e II.	38
Figura 13. Pontos de coletas Sistema Água Fria.	42
Figura 14. Fotografia do ponto P1 - União do Vegetal.	42
Figura 15. Fotografia do ponto P2 - Rio dos Monos.	43
Figura 16. Fotografia do ponto P3 – Barragem Água Fria I.	43
Figura 17. Fotografia do ponto P4 – Após Barragem Água Fria I.	44
Figura 18. Fotografia do ponto P5. Água Fria II.	44
Figura 19. Imagem satélite do sistema Anagé.	46
Figura 20. Pontos de coleta Sistema Anagé.	46
Figura 21. Fotografia do ponto A1: Caraíbas.	47

Figura 22. Fotografia do ponto A2: Riachão.....	47
Figura 23. Fotografia do ponto A3: Prainha.....	48
Figura 24. Fotografia do ponto A4: Poço da Vaca.....	48
Figura 25. Índices pluviométricos para o município de Barra do Choça.....	49
Figura 26. Índices pluviométricos para o município de Anagé.....	50
Figura 27. Frasco contendo amostra de água.....	54
Figura 28. Coleta de sedimento com tudo de PVC.....	56
Figura 29. Representação esquemática do tratamento das amostras de sedimentos.	57
Figura 30. Diagrama da classificação de qualidade de águas para irrigação.....	64
Figura 31. Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) dos pontos P3 e P5.....	70
Figura 32. Variação do pH nos pontos P3 e P5.....	70
Figura 33. Comportamento sazonal das espécies Ca, Mg, Na e K em água nos pontos P3 e P5.....	71
Figura 34. Comportamento sazonal da espécie Cu^{2+} (mg L^{-1}) em água nos pontos P3 e P5.....	71
Figura 35. Comportamento do Zn^{2+} (ng mL^{-1}) em água nos pontos P3 e P5.....	72
Figura 36. Variação da CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e STD (ppm) sistema Água Fria.....	77
Figura 37. Variação de pH no sistema Água Fria.....	77
Figura 38. Comportamento das espécies Ca, Mg, Na e K no sistema Água Fria.....	78
Figura 39. Variação do RAS (razão de absorção de sódio) no sistema Água Fria...79	
Figura 40. Variação da CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e STD (ppm) no sistema Anagé.....	80
Figura 41. Variação de pH no sistema Anagé.....	81
Figura 42. Comportamento das espécies Ca, Mg, Na e K no sistema Anagé.....	81
Figura 43. Variação do RAS (razão de absorção de sódio) no sistema Anagé.....	82

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O acesso à água, em quantidade e qualidade suficientes para o abastecimento das populações, em escala mundial, será o grande desafio a ser enfrentado no limiar do terceiro milênio. No Nordeste brasileiro essa situação não poderia ser diferente, agravada que foi, pela seca que se instalou na região, no ano de 1998¹.

A cada dia, de maneira geral, os mananciais próximos às cidades vêm sofrendo forte impacto e degradação devido ao desenvolvimento industrial, crescimento da área urbana com o aumento da demanda de água potável e uso intensivo das áreas agricultáveis, as quais utilizam altas quantidades de insumos².

A avaliação do problema da água de uma dada região já não pode se restringir ao simples balanço entre oferta e demanda. Deve abranger também os inter-relacionamentos entre os seus recursos hídricos com as demais peculiaridades geoambientais e sócio-culturais, tendo em vista alcançar e garantir a qualidade de vida da sociedade, a qualidade do desenvolvimento sócio-econômico e a conservação das suas reservas de capital ecológico³.

Para o perfeito planejamento do uso das águas da região, é fundamental que se conheça, com exatidão, o potencial hídrico instalado, principalmente aquele acumulado na superfície, nas chamadas represas públicas¹.

Como parte importante do desenvolvimento sócio-econômico desde as primeiras civilizações até o presente, os reservatórios são utilizados como base para desenvolvimento regional. Entre os benefícios engendrados por um reservatório pode-se citar a geração de energia elétrica, o fornecimento de água para o abastecimento público e para irrigação, a possibilidade de se praticar esportes náuticos, pesca e recreação⁴.

Por outro lado, o represamento do rio pode acarretar também efeitos negativos, dentre eles o deslocamento de populações ribeirinhas (na construção da barragem), problemas de saúde pública (malária, esquistossomose, etc.), perda de espécies nativas de peixes, perda da biodiversidade de rios, interferência no pulso

de inundação, efeitos na composição química e física da água à montante e à jusante e degradação da qualidade á água³.

As águas que são drenadas das chuvas, antes de chegar aos reservatórios, correm sobre a superfície, lixiviando o terreno (solo e sedimento), interagindo a cada instante com o material que entra em contato. O material desprendido é carregado para os reservatórios através dos rios e ribeirões. Como apreciável parcela hídrica é perdida por evaporação e não por drenagem destes reservatórios, ocorre o aumento da concentração das espécies solúveis e a sedimentação das espécies de menor solubilidade quando estas atingem a saturação. Os metais sedimentados podem retornar para a coluna d'água, quando ocorrem alterações físico-químicas (temperatura, pH, alcalinidade e potencial redox), ou mesmo através de atividades biológicas e microbiológicas. Entretanto, observa-se um acúmulo dos metais nos sedimentos tendo em vista que parte do material permanece precipitado no fundo do reservatório⁵.

As principais fontes de metais aos corpos de água vêm da composição da rocha por onde o rio é drenado, de fontes difusas como atividades agrícolas que utilizam pesticidas e fertilizantes, esgotos urbanos e industriais, atividades de mineração, entre outros. Os metais traço, quando excedidos de certa concentração, podem ser tóxicos tanto para organismos aquáticos, quanto para o homem, possuem a propriedade de bioacumulação potencializando seu efeito nocivo ao longo da cadeia alimentar⁶.

A proposta deste trabalho surgiu pela preocupação de avaliar a influência sazonal na mobilização de metais na represa do sistema Água Fria em Barra do Choça-BA, em virtude da possibilidade de contaminação das águas e sedimentos por metais, devido à cultura do café implantada naquela região.

Para avaliação sazonal da dinâmica deste processo, foram escolhidos pontos que compreendem a barragem Água Fria I e II, e um de seus afluentes Rio dos Monos, na cidade de Barra do Choça e o distrito Barra Nova no sudoeste do estado da Bahia. A barragem Água Fria I foi implantada na década de 1970 e o sistema passou pela primeira ampliação na década de 1980, quando foi construída a barragem Água Fria II na confluência do Rio dos Monos com o Rio Água Fria.

Para avaliação espacial da dinâmica dessas espécies, os resultados obtidos foram comparados com pontos de amostragens na represa Anagé, localizada entre

os municípios de Anagé e Caraíbas, numa região de semi-árido, construída na década de 1980, para perenização do rio Gavião, um afluente do rio de Contas.

A técnica de extração química seqüencial em quatro etapas baseado no Protocolo BCR foi aplicada aos sedimentos, com a finalidade de verificar o comportamento dos metais traço em amostras de sedimento. A seqüência de reagentes utilizados no procedimento determinou as frações: trocável, ligadas a óxidos de ferro e manganês, ligadas à matéria orgânica e lixiviada.

Nas amostras de água e sedimento foram realizadas determinações dos elementos Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).

Para determinação de metais traço presentes em água, por estarem contidos em baixas concentrações, foi realizado o estudo de pré-concentração por extração em fase sólida (SPE) para Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em espuma de poliuretano impregnada com dietilditiocarbonato de sódio (NaDDC).

Com o objetivo de avaliar a qualidade das águas para irrigação, foi realizado um estudo através da condutividade elétrica (CE) e razão de absorção de sódio (RAS).

A circulação e distribuição das espécies químicas nos sistemas aquáticos são relativamente bem definidas, entretanto, sua dinâmica é influenciada pelas variações climáticas. As sucessões de estações chuvosas e secas correspondem para as águas do rio e do reservatório a alternância de diluição e concentração das espécies químicas⁴.

1.2 OBJETIVOS

Avaliar a disponibilidade de metais majoritários Ca, Mg, Na e K, e metais traço Cu, Zn, Cd e Pb nas águas e sedimentos do reservatório Água Fria pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio Pardo e do reservatório Anagé pertencente à Bacia Hidrográfica do Rio de Contas em função da sazonalidade.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Solubilizar amostras de sedimento utilizando a técnica de extração, de acordo com o protocolo BCR, que é sugerido para a solubilização seqüencial de sedimento presentes nas frações de acumulação (grão < 63µm), em redutíveis, oxidáveis, ligados à matéria orgânica e lixiviada (pseudo-total).
- Realizar pré-concentração dos metais traço Cu, Zn, Cd e Pb, utilizando espuma de poliuretano impregnada com dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC) em amostras de água de coletadas nos Reservatórios Água Fria e Anagé.
- Determinar a concentração de Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Cd e Pb, através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS), em amostras de água e sedimento, coletadas nos Reservatórios Água Fria e Anagé.
- Avaliar o processo de salinização entre os dois reservatórios de água, comparando-se a condutividade elétrica e a razão de adsorção de sódio (RAS).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RECURSOS HÍDRICOS E FONTES DE ORIGENS DOS METAIS

As reservas hídricas do planeta Terra são estimadas em 1.400 milhões de km³. Embora expressivas, apenas 2% são de água doce, constituindo os rios, lagos, e águas subterrâneas, aproximadamente 1% de neve e geleiras permanentes e apenas 0,0005% de vapor d'água na atmosfera. Excluindo-se a água contida nas calotas polares e nos aquíferos, a humanidade conta com pouco mais de 2.000 km³ das águas dos rios para suprir quase a totalidade de suas demandas. Destes recursos, quase metade (946 km³) encontra-se na América do Sul^{7,8}.

Por ser uma componente fundamental à existência da vida no planeta, a preocupação com a conservação da qualidade da água e dos seus mananciais tornou-se maior nos últimos anos e a procura de mecanismos eficazes capazes de reduzir os impactos ambientais nesses sistemas tem sido considerada com uma das prioridades de pesquisa a partir do século XX⁹.

A contaminação de ambientes naturais por metais pesados é um problema mundial, porque estes metais são indestrutíveis e a maioria deles tem efeitos tóxicos nos organismos vivos, quando excedem certas concentrações^{10,11,12}. Metais pesados são elementos que possuem densidade molecular maior do que 5g cm⁻³ e são geralmente associados com envenenamentos¹³.

Existem divergências quanto ao valor da densidade que segrega os elementos pesados e não pesados, por este motivo, foi proposto o uso de elementos-traço, que são elementos químicos que ocorrem na natureza, de um modo geral, em pequenas concentrações (mg L⁻¹ ou µg L⁻¹)¹⁴.

Metal pesado não implica necessariamente em "metal tóxico". Muitos deles são considerados nutrientes indispensáveis às plantas e seres vivos, desde que em baixas concentrações. O cobre e o zinco, por exemplo, compõe o sistema doador de elétrons nos complexos enzimáticos, entretanto, a ingestão de concentração além da necessária ao bom funcionamento do organismo é considerada tóxica¹⁵.

O teor natural dos metais traço no solo varia muito com o tempo de intemperismo e a composição química do material de origem. Embora a presença desses metais seja comum em solos em condições naturais, as atividades humanas acabam de alguma forma, adicionando ao solo materiais que contenham esses elementos em sua composição podendo vir a comprometer a qualidade do ecossistema pela introdução na cadeia alimentar^{16,17}.

Os elementos traço se distinguem dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos diferentes compartimentos do ambiente. Estes elementos são encontrados na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera, porém os principais locais de fixação final dos metais pesados são os solos e sedimentos¹⁸.

Cerca de vinte elementos-traço são considerados tóxicos para a saúde dos humanos incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso mesmo, são os mais estudados do ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para as diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões¹⁹.

A presença de metais e substâncias inorgânicas tóxicas em lagos e reservatórios é atribuída aos processos naturais e as atividades humanas. A entrada dos metais em lagos e reservatórios é o resultado de processos físicos e químicos tais como intemperismo e o carreamento de solos e rochas, sendo que estes processos resultam em valores iniciais de metais em águas naturais. As águas superficiais em determinadas áreas podem apresentar relativamente altas concentrações de elementos, como resultado do contato com partículas de solo e rochas²⁰.

As principais fontes antrópicas de metais no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada e queima de biomassa na zona rural, combustão a carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e

industriais e principalmente mineração, fundição e refinamento, tanto nas regiões urbanas como na zona rural. Existe uma demanda crescente de muitos metais nos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Dessa forma, parte dos metais imobilizados nos depósitos naturais está sendo transformada em metais mobilizados no ambiente²¹.

A agricultura constitui uma das mais importantes fontes não pontuais de poluição por metais. As principais fontes são:

- Impurezas em fertilizantes: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn (por exemplo: Cd e U em fertilizantes fosfatados);
- Pesticidas: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn (ex. Cu, Zn e Mn em fungicidas);
- Preservantes de madeira: As, Cu, Cr;
- Dejetos de produção intensiva de porcos e aves: Cu, As, Zn¹⁹.

2.2 METAIS TRAÇO EM AMBIENTE AQUÁTICO E NOS SEDIMENTOS

O nível de metais traço Cu, Zn, Cd e Pb, que circulam no ambiente tem aumentado nas últimas décadas como consequência de atividades antropogênicas. A análise das amostras, como solo e sedimentos são importantes, a fim de determinar o nível de elementos metálicos potencialmente tóxicos no meio ambiente²².

Metais que entram no ambiente aquático, de fonte terrestre ou atmosférica, estão sujeitos a uma variedade de processos tais como: associação com ligantes orgânicos e inorgânicos em solução, interação com material particulado, ou ingestão por organismos planctônicos²³.

A biodisponibilidade de um metal pesado, a uma dada concentração, presente em um curso de água natural depende do pH e da quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que interações como a complexação, adsorção e precipitação podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial¹⁶.

Os metais, principalmente os metais traço, em grande concentração merecem maior preocupação, principalmente por serem não degradáveis, permanecendo por longos períodos no ambiente, principalmente nos sedimentos. Nos últimos anos, tem

aumentado a investigação sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática²⁴.

Sedimentos aquáticos são importantes depositários de substâncias (por exemplo, metais) no ciclo hidrológico e podem refletir a qualidade do sistema aquático, assim como o desenvolvimento histórico de parâmetros químicos e hidrológicos²⁵. Constituem um reservatório concentrado de metais traço, sendo que as concentrações neste compartimento são ordens de magnitude maiores que as encontradas nas águas intersticiais^{26, 27}.

Sedimentos de rios, lagos e oceanos contaminados têm-se tornado assunto de interesse. O sedimento está associado a contaminantes que podem ser transportados por ressuspensão de partículas do próprio sedimento, podem acumular uma cadeia alimentar ou afetar a biota ou ainda a qualidade da água em ambientes aquáticos. Para se avaliar a contaminação do sedimento no meio ambiente aquático é necessário coletar amostras para definir as características químicas e físicas do sedimento adequadamente, verificar o transporte de sedimento-contaminante associado por ressuspensão da partícula de sedimento ou imigração sedimento-água (fase intersticial), e testar os efeitos dos sedimentos contaminados na biota. Até o presente, não há um método definitivo de padronização na amostragem de sedimentos, de partículas de sedimento e da fase intersticial, e para o manuseio das amostras para análises físico-químicas²⁸.

Os metais não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo, assim, serem liberados à coluna d'água por meio de alterações do meio (pH, potencial redox e ação microbiana, entre outras). Assim sendo, a determinação de metais traço em sedimentos permite detectar o acréscimo de contaminação ao qual a água está sujeita, tornando-se, assim, disponíveis para os organismos bentônicos^{29,30}.

Para se ter uma correta interpretação das quantidades de metais presentes nos sedimentos de fundo de um corpo d'água deve-se distinguir os processos de origem natural, como geológicos, biológicos ou hidrológicos, daqueles de ação antrópica. Nos sedimentos de rios e lagos, os materiais inorgânicos, como óxidos, hidróxidos, silicatos carbonatos e fosfatos, assim como os materiais orgânicos, como detritos orgânicos, colóides, bactérias e algas, podem ser um importante meio para

avaliação do nível de contaminação ambiental, pois permitem a ocorrência de trocas químicas com a coluna d'água³¹.

A troca de íons da coluna d'água com o sedimento aumenta na fração granulométrica < 63 µm, denominada fração argila, não só pela existência de uma maior área superficial, como também porque nesta fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions³².

Dentre os processos que alteram a biodisponibilidade dos metais pode-se citar sorção/adsorção, coordenação ou formação complexa, coagulação, coagulação, sedimentação e ressuspensão, diagênese, mistura de partículas, transformações mediadas por bactérias e ingestão por organismo³³.

A complexidade do sedimento é muito grande e ainda não se conhecem por completo os mecanismos que atuam nele, o que dificulta o estabelecimento de critérios químicos rígidos de qualidade dos sedimentos³⁴.

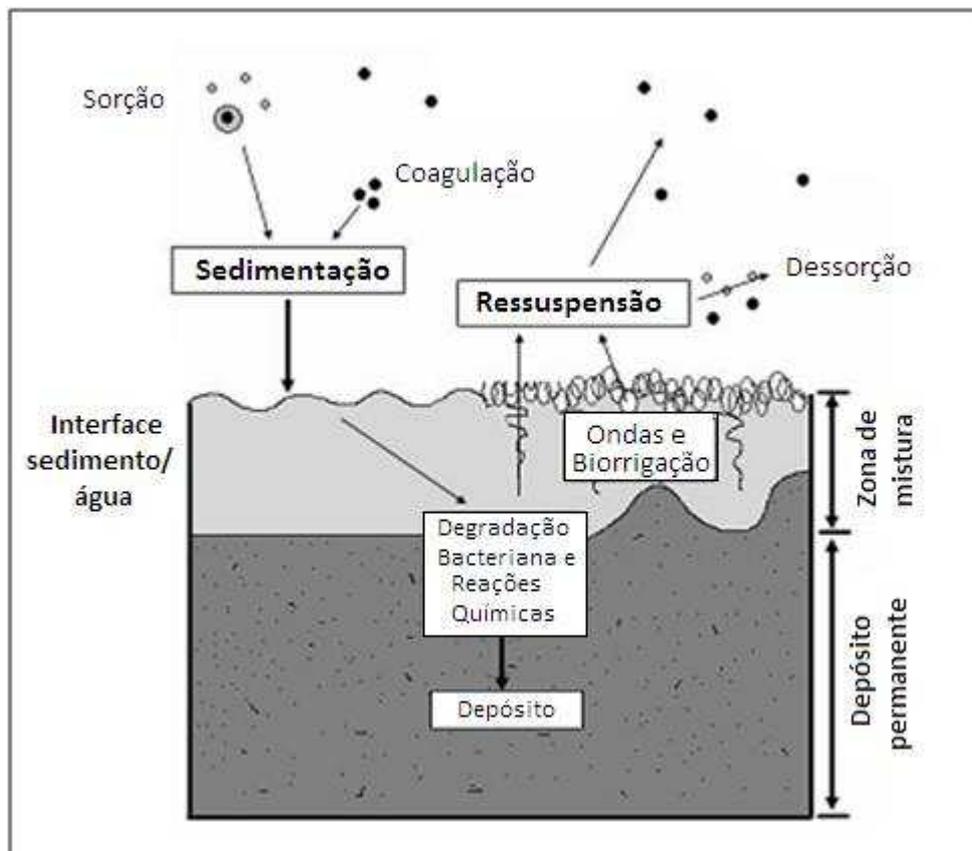


Figura 1. Esquema dos processos que atuam na interface sedimento-água.

Os modelos estatísticos relacionam as concentrações de metais com as freqüências de ocorrência de efeitos adversos observados em organismos-testes, tanto no local, como em laboratório, para gerar um teor limite teórico abaixo do quais as populações de organismos estariam protegidas. Fazem parte dessa linha de abordagem os “efeitos limiaries”, estabelecidos pelo CCME: “TEL” (concentrações abaixo deste valor são raramente associadas a efeitos biológicos adversos) e “PEL” (concentrações acima deste valor são freqüentemente associadas a efeitos biológicos adversos). Esses valores foram obtidos através da análise da compilação de dados de feito e não-efeito para cada composto individual³⁵.

A CETESB (2005), segundo classificação de valores guias, estabelecidos pelo CCME, definiu valores norteadores das concentrações para arsênio e metais traço³⁶ em sedimento de rios tendo como parâmetro a proteção da vida aquática, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Valores norteadores de metais em sedimento de rio, segundo parâmetros preconizados pela CETESB.

Elemento	^a TEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)	^b PEL ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu	35,70	197,0
Zn	123,00	315,0
Cd	0,60	3,500
Pb	35,00	91,30
As	5,90	17,00
Cr	37,30	90,00
Hg	0,17	0,480
Ni	18,00	35,90

^aTEL: concentrações abaixo deste valor são raramente associadas a efeitos biológicos adversos.

^bPEL: concentrações acima deste valor são freqüentemente associadas a efeitos biológicos adversos.

O levantamento dessas informações torna possível a obtenção de ferramentas complementares que permitam definir as medidas de prevenção, correção e monitoramento adequadas à condução do processo de gestão ambiental, objetivando a manutenção ou mesmo o melhoramento da qualidade ambiental³⁷.

2.3 METAIS EM ORGANISMOS

A introdução de metais traço no organismo humano via cadeia alimentar, pode provocar inúmeras doenças, em decorrência do efeito cumulativo, podendo causar até a morte³⁸. As manifestações dos efeitos tóxicos estão associadas à quantidade absorvida podendo distribuir-se por todo o organismo afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares³⁹. A Tabela 2 mostra as espécies tóxicas e os efeitos ocasionados aos seres humanos.

Tabela 2 - Órgãos e áreas afetadas por alguns elementos traço⁴⁰.

ÁREA/ORGÃO	ESPÉCIES	EFEITO
SNC*	CH ₃ Hg ⁺ , Hg	Lesão cerebral
	Pb ²⁺	Redução do funcionamento neurofisiológico
SNP**	CH ₃ Hg ⁺ , Hg	Movimentos e reflexos anormais
	Pb ²⁺	Efeitos neurológicos periféricos
	As	Neuropatia periférica
Sistema Renal	Cd	Dano glomerular, tubular
	Hg ²⁺	Nefrose tubular
	As	Disfunção tubular
Fígado	As	Cirrose
Sistema Sanguíneo	Pb	Inibição biossíntese de hemoglobina
	Cd	Leve anemia
	As	Gastrite
Oral e Nasal	Hg ²⁺	Úlcera
	As	Enfisema
Sistema Respiratório	Cd	Enfisema e fibrose
	As	Efeitos no brônquio
	Hg	Inflamação respiratória
	Se	Osteoporose
Ossos	Cd e Se	Cárie dentária
Sistema Reprodutivo	CH ₃ Hg ⁺ , Hg	Aborto
Pulmão e próstata	Cd	Câncer
Pulmão e pele	As	
Deficiências Cromosômicas	Cd e As	

* SNC Sistema Nervoso Central, ** SNP Sistema Nervoso Periférico.

2.4 METAIS ESTUDADOS

2.4.1 MAJORITÁRIOS: Ca, Mg, Na e K.

Para conservar e melhorar a fertilidade do solo utiliza-se, em geral, os fertilizantes inorgânicos, tornando possível alterar a estrutura química dos solos. Os fertilizantes artificiais são misturas dos nutrientes primordiais: nitrogênio, fósforo e potássio. O cálcio, o potássio e o fósforo acumulam-se durante longos períodos em forma iônica, à superfície de partículas de argila semelhantes a placas. Se forem aplicados fertilizantes por muito tempo, a composição química do solo fica muito simplificada, com estoque de nutrientes fortemente concentrados em cálcio, fósforo e potássio⁴¹.

O cálcio é um metal alcalino terroso, muito reativo, de coloração branco-prateada, não se encontra livremente na natureza, porém seus compostos estão muito difundidos. O carbonato de cálcio, por exemplo, pode ser encontrado sob a forma de pedra calcária, na casca de ovo, na pérola, em corais, mármore, estalactites e estalagmites, o cálcio também pode ocorrer na forma de sulfatos, fosfatos e fluoretos⁴².

O cálcio pode estar naturalmente presente nas águas, em virtude da dissolução de rochas, notadamente, as calcárias, ou por ação antrópica, em razão do arraste de matérias provenientes do solo e de fertilizantes agrícolas em processos erosivos, além do lançamento de águas residuais e de resíduos de origem doméstica, industriais ou provenientes da mineração⁴³.

Assim como o cálcio, o magnésio é extremamente comum nas águas naturais, sendo liberado pelo intemperismo das rochas magmáticas e, também participa da composição dos depósitos de rochas dolomíticas $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Geralmente, a concentração de magnésio dissolvida é mais baixa que do cálcio para a maioria de águas naturais^{44, 45}.

As propriedades químicas do magnésio são bastante similares às do cálcio. Da mesma forma, sua solubilidade nas águas naturais é influenciada pelo pH e pela variação da concentração do CO_2 dissolvido. O magnésio tem uma tendência de formar complexos e pares iônicos, tais como $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ e MgOH^+ , de relativa

estabilidade em solução. É um importante elemento na atividade biológica, participando de mecanismos enzimáticos^{46, 47}.

O sódio está presente em quantias variadas nas águas naturais, sendo um importante elemento na composição das rochas ígneas, com uma concentração de $2,81 \times 10^4$ mg Kg⁻¹. É um dos principais elementos dos feldspatos sódicos e feldspatóides, sendo também encontrado em menor quantidade nos minerais glaucofanos. Os intemperismos das rochas magmáticas e silicatos em geral liberam sódio. O enriquecimento do sódio nas águas naturais é uma consequência da alta solubilidade dos sais de sódio e da boa mobilidade desse elemento. Nas rochas sedimentares a concentração do sódio é de $3,87 \times 10^3$ mg Kg⁻¹, nas rochas argilosas de $4,85 \times 10^3$ mg Kg⁻¹ e nas rochas carbonáticas de $3,93 \times 10^2$ mg Kg⁻¹. O sódio também pode entrar nas águas naturais por descargas industriais e municipais⁴⁴.

O potássio constitui 2,5% da crosta terrestre, sendo liberado das rochas por intemperismo da mesma forma que o sódio. A concentração do potássio nas rochas ígneas é de aproximadamente $2,57 \times 10^4$ mg Kg⁻¹. Como o potássio é facilmente absorvido pelas argilas, explicam-se as baixas concentrações relativas de potássio nas águas naturais e elevadas concentrações nas argilas. A solubilidade dos sais de potássio é elevada em água. Porém a sua concentração nas águas naturais é relativamente baixa, devido a sua participação no processo de troca iônica⁴⁶.

O valor da relação $[Na^+]/[K^+]$ é de 1,09 nas rochas ígneas e de 27,84 nas águas do mar, mostrando desta forma, a grande mobilidade geoquímica do sódio comparando com o potássio⁴⁸.

2.4.2 METAIS TRAÇO: Cu, Zn, Cd e Pb.

2.4.2.1 COBRE

O cobre é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Na crosta terrestre, apresenta uma abundância natural de aproximadamente 60 mg kg^{-1} (60ppm), estando sua concentração no solo em torno de $20 \text{ a } 30 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1}$ nos mares. Ocorre em muitos minérios, na forma de óxidos ou sulfetos⁴⁹.

A malaquita, calconita e calcocita são as principais fontes de cobre. O conteúdo de cobre nos depósitos minerais varia de 0,5 a 5% do peso; as rochas ígneas contêm 0,010% e as rochas cristalinas, 0,0055% do peso, os arenitos apresentam entre 10 a 40 ppm de cobre, os xistos entre 30 a 150 ppm e os xistos marinhos, entre 20 a 300 ppm⁴⁴.

É um cátion muito versátil e possui grande habilidade em interagir com os componentes minerais e orgânicos do solo. O cobre ocorre nas formas cuprosa (Cu^{2+}) e cúprica (Cu^{3+}), mas pode também ocorrer na forma metálica em alguns minerais. A forma divalente é a mais importante. Dentre os micronutrientes, o cobre é o menos móvel devido a sua forte adsorção nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica o cobre é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis⁵⁰.

O cobre é utilizado como algicida na forma de sulfato de cobre e em encanamento de água residencial. Por ser um micronutriente, sua deficiência causa perdas de produção em várias culturas e seu excesso é altamente tóxico para as plantas e para os microorganismos do solo, afetando a mineralização de resíduos vegetais e a fixação de nitrogênio em legumes. Sua poluição ocorre por resíduos industriais, nas minas e refinarias de cobre, na fabricação de latão, em curtumes e preservativos da madeira, resíduos agrícolas, no uso excessivo de fertilizantes contendo cobre e no esterco de porco e por resíduos residenciais como o lodo de esgoto⁵¹.

O cobre é essencial para os humanos em pequenas quantidades. Sua deficiência afeta a proteína transportadora ceruloplasmina. Já seu excesso causa a síndrome de Wilsom além de imunodeficiência⁵².

2.4.2.2 ZINCO

O zinco é essencial ao sistema imunológico, sendo que a ingestão de pequenas doses diárias é comprovadamente benéfica. Seu efeito tóxico é raro em humanos, por não se acumular no organismo mesmo com exposição contínua⁵².

A concentração total do zinco nos solos é altamente dependente da composição química do material de origem⁵³. O zinco ocorre nos seguintes minerais primários que o contém como elemento acessório: olivina, hornblenda, biotita e magnetita. Esses minerais ocorrem em rochas ácidas e básicas. Nos minerais secundários está precipitado sob diferentes formas, de acordo com as condições: fosfato, carbonato, hidróxido de zinco e zincato de cálcio. O zinco é encontrado também como cátion trocável, dissolvido na solução do solo e na matéria orgânica, com a qual pode formar quelatos⁵⁴.

O zinco não é um metal muito abundante na natureza, seu teor total no solo varia entre 10 e 300 mg kg⁻¹. Nas rochas, o zinco ocorre principalmente como sulfetos (ZnS), mas também aparece em substituições isomórficas de silicatos, no lugar de Mg²⁺. A solubilização pelo intemperismo produz cátion Zn²⁺, que é absorvido aos solos pelos minerais de argila e pela matéria orgânica⁵⁵.

O pH tem forte influência na adsorção de zinco, já que, junto com o potencial redox, determina o equilíbrio entre as formas hidrolisadas dos metais⁵⁶. Alloway⁵⁵, calculando a atividade das espécies de zinco como função de pH, observou que em pH < 8, o Zn²⁺ é a espécie predominante, enquanto que em valores acima deste pH prevalece o ZnOH⁺. Em solução com valores de pH > 9, as espécies neutras, Zn(OH)₂ predominam e as espécies Zn(OH)₃⁻ e Zn(OH)₄²⁻ nunca são as principais espécies solúveis na faixa de pH normal dos solos⁵⁷.

Além disso, o zinco pode formar complexos com cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos. Os complexos com ânions (SO₄)²⁻ e (HPO₄)²⁻ são os mais abundantes e podem contribuir significativamente para o zinco total na solução.

Atividades antropogênicas, como mineração, purificação de zinco, chumbo e cádmio, produção de aço e queima de carvão e de lixo, contribuem para o aporte de zinco no ambiente aquático⁵⁸.

2.4.2.3 CÁDMIO

O cádmio é um elemento que faz parte do grupo IIB. O estado de oxidação natural do cádmio é Cd^{2+} ⁵⁹. Apresenta covalência moderada e alta afinidade pelos grupos sulfetos, o que leva a um aumento de sua solubilidade em lipídeos, sua bioacumulação e toxicidade. Pode substituir o zinco em reações, desativando certos complexos enzimáticos⁵⁸.

O cádmio existente na atmosfera é precipitado e depositado no solo agrícola na relação aproximada de 3 g/hectares/ano. Rejeitos não-ferrosos e artigos que contêm cádmio contribuem significativamente para a poluição ambiental. Outras formas de contaminação do solo são através dos resíduos da fabricação de cimento, da queima de combustíveis fósseis e lixo urbano e de sedimentos de esgotos.

Na agricultura, uma fonte direta de contaminação pelo cádmio é a utilização de fertilizantes fosfatados. Sabe-se que a captação de cádmio pelas plantas é maior quanto menor o pH do solo. Nesse aspecto, as chuvas ácidas representam um fator determinante no aumento da concentração do metal nos produtos agrícolas.

A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos. Sabe-se que a água potável possui baixos teores de cádmio (< 1 mg/L), o que é representativo para cada localidade⁶⁰.

O cádmio é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano. O órgão alvo primário nas exposições ao cádmio em longo prazo é o rim. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem principalmente distúrbios gastrointestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar⁶¹.

2.4.2.4 CHUMBO

O chumbo apresenta suas formas estáveis Pb^{2+} e Pb^{4+} . Ocorre na crosta terrestre em uma concentração aproximada de 16 mg kg^{-1} em vários minerais, sendo que o mais importante é a galena (PbS), mas ocorre também como anglesita ($PbSO_4$) e gerusita ($PbCO_3$)⁶².

As características químicas do chumbo, em alguns casos, se assemelham ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina a habilidade do chumbo em deslocar potássio, bário, estrôncio e cálcio dos sítios de sorção.

A adsorção de Pb em sedimento de rio está relacionada ao conteúdo de matéria orgânica presente e ao tamanho de partícula. Na ausência de espécies complexantes solúveis, o Pb é quase que totalmente adsorvido na forma de espécies que precipitam a $pH > 6$ ⁶³.

Os efeitos do chumbo à saúde humana ocorrem através dos alimentos que contêm chumbo, por contaminação de pesticidas. O chumbo quando ingerido em quantidades acima do limite considerado "normal", pode ser muito prejudicial a saúde e até mesmo letal, pelo fato de ser acumulativo. Do ponto de vista de toxicidade crônica ao homem, a administração cotidiana de 1 mg de chumbo é suficiente para determinar a intoxicação por chumbo⁶⁴.

2.4.3 PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A determinação de metais traço em águas naturais é de grande importância para o monitoramento da poluição ambiental e nos estudos dos papéis ecológico e fisiológico de elementos tóxicos e essenciais. Entretanto, a análise direta de traços em águas naturais é freqüentemente difícil devido às baixas concentrações do analito⁶⁵.

Em certos tipos de análises, muitas vezes a concentração da espécie química de interesse está abaixo dos limites de detecção dos métodos analíticos disponíveis. Para transpor esse obstáculo, recorre-se a técnicas de pré-concentração⁶⁶.

A necessidade de pré-concentração para a determinação de elemento-traço em solução aquosa advém do fato de que os métodos instrumentais não oferecem essenciais seletividades, sensibilidade ou independência das interferências de matriz. Em muitos casos, as técnicas químicas usadas na pré-concentração podem fornecer o isolamento do analito, assim como, seu fator de enriquecimento⁶⁷.

As etapas de tratamento de amostras, ainda são o “calcanhar de Aquiles” de alguns procedimentos analíticos devido ao fato dessas etapas serem lentas, apresentarem a possibilidade de contaminação e a perda das espécies de interesse durante o manuseio da amostra. Assim, o desenvolvimento de procedimentos para a separação e pré-concentração de contaminantes de matrizes ambientais tem sido proposto, como por exemplo, extração líquido-líquido, co-precipitação, extração ponto nuvem, resinas trocadoras de íons, eletrólises e extração em fase sólida⁶⁸.

2.4.3.1 EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA

Atualmente a extração em fase sólida é uma das ferramentas mais poderosas e mais empregadas para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas⁶⁹.

A EFS é usualmente empregada com o propósito de isolar um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise por intermédio do uso de um método instrumental. Portanto, a escolha das variáveis experimentais para o método de extração dependerá sobremaneira da seleção do método de análise⁷⁰.

Nesta técnica, os analitos contidos numa matriz aquosa são extraídos, juntamente com os compostos interferentes, após passarem por um cartucho contendo sorvente. Um solvente orgânico seletivo é geralmente utilizado para remover os interferentes e então, outro solvente é usado para lavar os analitos de interesse. A EFS apresenta vantagens em relação aos métodos mais clássicos, tais como praticidade e maior sensibilidade, uso de menor quantidade de solventes⁶⁹.

A EFS emprega sorventes recheados em cartuchos, nas formas de barril ou seringa, e os mecanismos de retenção são idênticos àqueles envolvidos em cromatografia líquida em coluna. Um cartucho típico é formado por um tubo de

polipropileno contendo cerca de 50 a 500 mg de sorvente, com 40-60 mm de tamanho de partícula, fixado no tubo através de dois filtros⁷¹.

Um grande número de sorventes é disponível comercialmente. Em geral, os materiais de recheio, empregados para EFS, são similares aos usados em cromatografia líquida. Assim, carvão ativado, alumina, sílica gel, silicato de magnésio (Florisil), fases quimicamente ligadas e polímeros, por exemplo, espuma de poliuretano (Figura 2), copolímero de estireno entrecruzado com divinilbenzeno, têm sido empregados⁷¹.

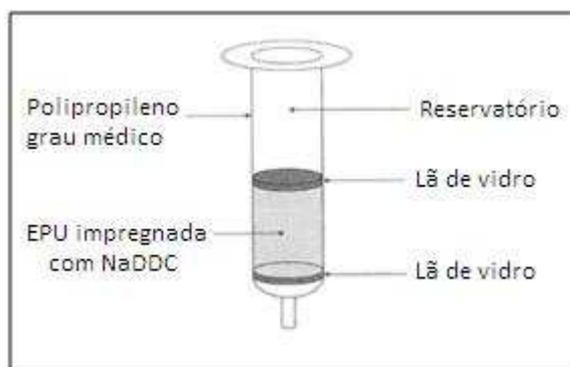


Figura 2. Montagem do cartucho para pré-concentração de amostras de água.

Em geral, os procedimentos de EFS (Figura 3) contêm cinco etapas:

- i) ativação do sorvente para deixar os sítios ativos disponíveis;
- ii) condicionamento do sorvente com solvente adequado para ajustar as forças do solvente de eluição com o solvente da amostra;
- iii) introdução da amostra, quando ocorre a retenção do analito e às vezes de alguns interferentes;
- iv) limpeza da coluna para retirar os interferentes menos retidos que o analito;
- v) eluição e coleção do analito⁷².

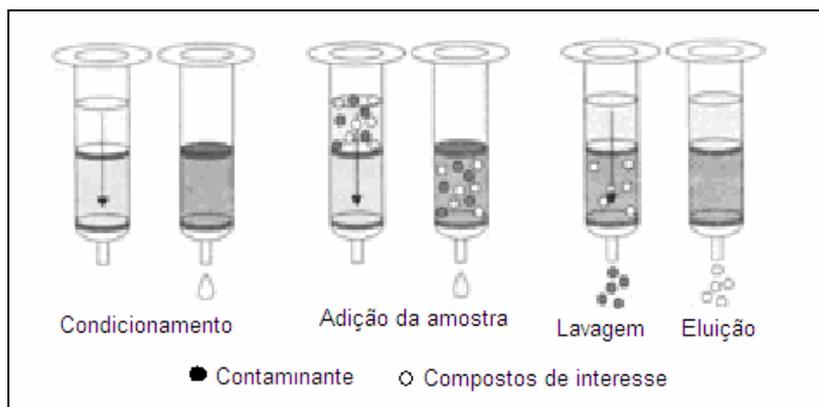


Figura 3. Etapas de condicionamento e separação em cartuchos⁶⁷.

A espuma de poliuretano utilizada como fase sólida em diferentes sistemas de separação e pré-concentração de espécies química, é constituída de células com membranas abertas, apresentando alta porosidade e flexibilidade. As espumas de poliuretano podem ser utilizadas na forma de discos, cubos, colunas com peças inteiras ou trituradas, em processos em batelada ou coluna⁷³.

Sua estrutura celular, constituída por membranas abertas de geometria quase esférica, possibilita grande velocidade de difusão de espécies químicas, promovendo rapidez de sorção e transferência de massa, o que constitui uma vantagem única comparativamente à utilização de sólidos porosos granulares. Esta característica permite ainda, a sua utilização em procedimentos de separação em coluna, com elevadas taxas de fluxo sem prejuízo significativo da eficiência de separação⁷¹.

O sistema em fluxo contínuo, utilizando uma mini-coluna de EPU triturada para pré-concentração em linha de zinco, foi pioneiramente desenvolvido para determinação espectrofotométrica de zinco em material biológico. Este sorvente tem sido utilizado em sistemas de pré-concentração em linha para determinação de metais usando AAS⁷⁴.

2.5 SALIZINAÇÃO

A principal consequência do aumento da concentração total de sais solúveis de um solo é a elevação do seu potencial osmótico, prejudicando as plantas em razão do decréscimo da disponibilidade de água daquele solo. A salinização de um solo depende da qualidade da água usada na irrigação, da existência e do nível de drenagem natural e, ou, artificial do solo, da profundidade do lençol freático e da concentração original de sais no perfil do solo⁷⁵.

A concentração total de sais da água pode ser expressa em mg L⁻¹ ou em relação à sua condutividade elétrica (CE). Em razão da facilidade e rapidez de determinação, a condutividade elétrica (CE) tornou-se o procedimento-padrão, a fim de expressar a concentração total de sais para classificação e diagnose das águas destinadas à irrigação⁷⁶.

A capacidade de infiltração de um solo cresce com o aumento de sua salinidade e decresce com o aumento da razão de adsorção de sódio (RAS) e, ou, decréscimo de sua salinidade. Sendo assim, os dois parâmetros, RAS e salinidade devem ser analisados conjuntamente para se poder avaliar corretamente o efeito da água de irrigação na redução da capacidade de infiltração de um solo⁷⁰.

O decréscimo da capacidade de infiltração de um solo torna difícil a aplicação da lâmina de irrigação necessária, num tempo apropriado, de modo a atender a demanda evapotranspirométrica da cultura⁷¹.

A proporção relativa de sódio, em relação a outros sais, pode ser expressa adequadamente, em termos da razão de adsorção de sódio (RAS), e pode ser assim calculada⁷⁰.

$$RAS = \frac{C Na^+}{\sqrt{\frac{C Ca^{2+} + C Mg^{2+}}{2}}}$$

* Com as concentrações de Na, Ca e Mg, em miligramas por litro.

A salinização costuma ocorrer em certos solos localizados em regiões onde chove pouco e o calor é forte (o que faz a planta transpirar muito e o solo perder água por evaporação). Nessas regiões, existem terrenos que não deixam parte da água da chuva ou da irrigação penetrar fundo, em direção ao lençol freático, carregando consigo os sais aplicados na rega. No Brasil, em quase todo o Sudeste e nas regiões Norte, Sul e Centro-Oeste, os solos são muito pouco sujeitos à salinização. Porque nessas regiões chove muito e a água da chuva lava os sais que por ventura tenham se acumulado com a irrigação feita no período seco. O mesmo não acontece no Nordeste e parte do Norte de Minas Gerais, porque o clima favorece a salinização dos solos quando irrigados⁷⁷.

A existência de sais em águas utilizadas na irrigação do Nordeste, sem sombra de dúvidas, está relacionada com as características do substrato (natureza e tipo de solo) com o qual elas têm contato, ficando suas concentrações na dependência da evaporação existente em sua forma de jazimento⁷⁸.

Os efeitos dos sais sobre o solo ocorrem basicamente pela interação eletroquímica existente entre os sais e a argila. A intensidade deste fenômeno depende da natureza da argila e do cátion presente. A característica principal deste efeito é a expansão da argila quando umedecida e a concentração quando a água é evaporada ou retirada pelas plantas. Se a expansão for exagerada pode ocorrer à fragmentação das partículas provocando a dispersão da argila. De modo generalizado, altera-se o volume ocupado pela argila, reduzindo o tamanho dos poros e modificando a estrutura do solo, afetando significativamente suas propriedades físicas⁷⁹.

2.6 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Sedimentos são conhecidos por registrar mudanças no ambiente e o impacto devido à poluição ambiental, proporcionando, conseqüentemente, informações importantes sobre a contaminação de rios, lagos, águas estuárias e outros sistemas aquáticos. Ao longo da última década, no entanto, cada vez mais atenção tem sido dada para a determinação das espécies em que um metal está presente no sedimento, uma vez que a toxicidade, biodisponibilidade, mobilidade e outras

propriedades dependerão da forma de um elemento químico está presente neste ambiente^{80,81}.

Neste sentido, adicionalmente à concentração total de um elemento na amostra, o fracionamento utilizando sistemas de extração seqüencial tem sido proposto, a fim de determinar a fração de elemento metálico ligado a fases específicas da matriz sólida nos casos onde uma verdadeira análise de especiação não é possível⁸².

Teoricamente, os reagentes, o tempo de extração e a relação entre o sedimento e a solução utilizados na extração seqüencial são selecionados com o objetivo de solubilizar frações específicas da fase sólida com o mínimo de interferência nas demais frações. Apesar de existirem críticas aos métodos de extração seqüencial de metais, sobretudo relacionadas à possibilidade de readsorção e redistribuição de metais durante as extrações, esse método possibilita a comparação entre metais ligados a frações similares do ponto de vista químico⁸³.

O uso de procedimento de fracionamento permite, por exemplo, a determinação de quanto do analito total está disponível para as plantas ou se é acessível para o ambiente. Os esquemas de extração seqüencial proposto por Tessier, Meguellati, Salomons e Forster, Comunidade Européia de Referências (BCR), entre outros, têm sido mencionados neste contexto⁸⁴.

Os metais presentes no sedimento podem estar sob diferentes formas químicas, denominadas fases geoquímicas, devido às condições ambientais do próprio sedimento e também da coluna d'água. Destas frações, cinco são consideradas relevantes, por apresentarem seu comportamento influenciado por condições específicas no ambiente⁸⁵. Estas fases geoquímicas são definidas como:

- Fase trocável – compreende os íons dos metais associados com a superfície de troca dos argilominerais, adsorvidos na interface sólido/líquido como resultado de forças intermoleculares, relativamente fracas. Os metais nesta fase são considerados biodisponíveis, e um aumento da concentração de espécies iônicas no meio permitem sua remobilização⁸⁶.

- Fase oxidável – inclui os metais ligados à matéria orgânica e sulfetos. As substâncias húmicas podem ser as principais componentes da matéria orgânica presente no sistema aquático, pois possuem uma grande capacidade de incorporação de metais. Uma vez que os sulfetos são produzidos em ambientes redutores ricos em matéria orgânica, onde seus precipitados encontram-se

intimamente misturados a essas substâncias, fica muito difícil determinar a partição de metais entre esses dois componentes do sedimento. Um aumento no potencial redox ou a degradação dessa matéria orgânica podem remobilizar esses metais para o ambiente.

- Fase carbonática – inclui os metais coprecipitados aos carbonatos, sendo fortemente afetada por variações de pH.

- Fase redutível – nesta fase estão presentes os metais ligados aos óxidos de Fe e Mn. A importância destes dois elementos na geoquímica dos metais é bastante conhecida, uma vez que ambos são considerados excelentes carreadores de metais traços. Essas substâncias em condições anóxicas tornam-se instáveis, provocando uma disponibilização dos metais a ela associados.

- Fase residual – caracterizada por conter os metais de origem natural, na fase dos silicatos, ligados às redes cristalinas dos minerais. Não se espera que os metais pesados lançados recentemente no ambiente, principalmente através das atividades antrópicas, possam ser incorporados facilmente à estrutura dos minerais associados.

No presente trabalho, foi utilizado o protocolo BCR⁸⁷; que é definido como um protocolo de procedimento operacional usando diferentes reagentes, a fim de separar o metal associado com diferentes frações do sedimento. No primeiro passo utiliza-se ácido acético como solvente, é obtida a fração trocável do metal, solúvel em água ou em ácidos fracos, adsorvido ou co-precipitado com carbonatos.

Na segunda etapa, nessa fração os metais vinculados a óxidos de ferro e manganês podem apresentar papel importante na retenção de metais, que são extraídos com uma solução de cloridrato de hidroxiamônio acidificada.

Na terceira etapa, a fração do metal vinculado à matéria orgânica ou aos sulfetos é extraída com uma solução de acetato de amônio, após tratamento com peróxido de hidrogênio⁸⁸.

Na última etapa do procedimento BCR consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura ácida de Água Régia (HCl p.a. + HNO₃ p.a na proporção de 3:1 v/v). Nessa fração estão presentes os minerais que retêm metais-traço dentro de sua estrutura cristalina (óxidos fortemente cristalinos e alguns silicatos) sendo considerado um controle de qualidade vital para o protocolo BCR⁸⁹. Esses metais (lixiviados) provavelmente não são facilmente desprendidos sob condições

ambientais normais. A Tabela 3 apresenta as extrações de metais associado às diferentes fases químicas nos sedimentos.

Tabela 3. Extração de metais associado às diferentes fases químicas nos sedimentos.

FASE QUÍMICA	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	AUTORES
Adsorção e troca catiônica	(a) BaCl, (b) MgCl ₂ , (c) NH ₄ OAc	JACKSON [1958]; GIBBS [1973]
Fase detrital	EDTA	GODBERG & ARRHENIUS [1958]; GAD & LE RICHE [1966]
Fases hidrogenia /litogenia	(a) HCl 0,1 mol L ⁻¹ (b) HCl 0,3 mol L ⁻¹ (c) HNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹	PIPER [1971] JONES [1973]; MALO [1977]
Fase redutível	NH ₂ OH.HCl 1 mol L ⁻¹ , Ac. Acético (25% v/v)	CHESTER & HUGLES [1967]
Fases redutíveis moderadas (hidroxi Fe-óxidos)	Oxalato Ditionato/citrato	SCHWERTMANN [1964] HOLMGREN [1967]
Fase facilmente redutível (Mn-óxido e amorfo, Fe- óxido carbonatos)	NH ₂ OH.HCl 0,1 mol L ⁻¹ , HNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹	CHAO [1972]
Carbonatos	(a) CO ₂ (b) coluna de troca	PATCHINEELAM [1975] DEURER et al. [1978]
Orgânicos, sulfitos	30% H ₂ O ₂ à 95°C, extraído com: (a) NH ₄ OAc 1N ou (b) 0,01 mol L ⁻¹ HNO ₃ , solventes (ex.: Clorofórmio, éter, gasolina, benzeno, disulfito de carbono)	JACKSON [1958]; ENGLER et al. [1974]; GUPTA & CHEN [1975] BERGMANN [1963] WELTE [1963] COOPER & HARRIS [1974]
Ácidos fúlvico e húmico	0,5N NaOH; 0,1N NaOH/H ₂ SO ₄	RASHID [1971]; VOLKOV & FOMINA [1974]
Material orgânico Sólido	Hipoclorito de sódio, ditionato/citrato	GIBBS [1973]
Silicatos detritais	Digestão com HF/HClO ₄ , Metaborato de lítio (1000° C)	FÖRSTNER [1981]

Fonte: FÖRSTNER & WITTMANN⁶⁵.

2.7 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA (FAAS)

Os primeiros espectroscópios de absorção atômica desenvolvidos na segunda metade do século XIX utilizavam uma fonte contínua, uma vez que esta era a única fonte confiável de radiação disponível naquela época. Devido às limitações instrumentais que existia nesta época, a grande maioria dos experimentos utilizava a emissão óptica, devido obviamente à maior facilidade em detectar um sinal luminoso

em frente a um anteparo escuro do que uma pequena redução na intensidade de emissão sobre um pequeno intervalo espectral em frente a um fundo luminoso⁹⁰.

Por este motivo, Alan Walsh, em 1952, chegou à conclusão que fontes de emissão de linhas (LS: lines source) com linhas de emissão as mais estreitas possíveis seriam necessárias para medidas em espectrometria de absorção atômica (AAS), uma vez que uma resolução de aproximadamente 2 pm (picômetros) seria necessária se uma fonte contínua fosse utilizada, o que era absolutamente indisponível na época⁶⁷.

A espectrometria de absorção atômica é extremamente utilizada na determinação de elementos metálicos. A técnica é fundamentada na absorção de energia radiante por átomos do analito (vapor atômico) no estado fundamental. O processo é altamente seletivo devido ao fato das linhas de absorção serem notavelmente estreitas (2 a 5 pm) e as energias de transição únicas para cada elemento⁶⁷.

Para entender o princípio de absorção e emissão da radiação eletromagnética deve-se considerar, inicialmente, um átomo de um elemento químico qualquer no estado fundamental e na forma gasosa. Um átomo é considerado no estado fundamental quando os seus elétrons encontram-se nos orbitais mais próximos ao núcleo, em níveis energéticos mais baixos⁹¹.

Considerando E_0 um nível de menor energia de um átomo qualquer, e E_1 um nível de energia mais elevado, o esquema do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão óptica (OES) é representado na Figura 2.

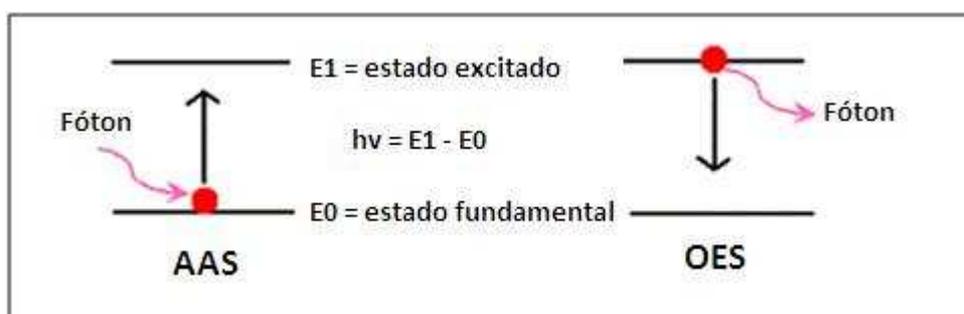


Figura 4. Representação esquemática do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão óptica (OES).

Ao aplicar certa quantidade de energia ao átomo no estado fundamental (E_0) ele pode ser excitado. Ele absorve radiação de um determinado comprimento de onda e o elétron mais externo é promovido para uma configuração menos estável (E_1), ocorrendo assim o processo de absorção atômica. Os estados de energia possíveis (transições) são previstos pelas leis da mecânica quântica, bem com a quantidade de energia envolvida, que pode ser estimada pela equação:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

onde: ΔE é a variação de energia envolvida entre o átomo no estado fundamental (E_0) e átomo no estado excitado (E_1), c é a velocidade da luz no vácuo e h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e λ é o comprimento de onda da mesma.

Como o estado excitado é instável, o átomo após absorver a radiação retorna ao estado de energia mais estável, liberando a energia adquirida sob forma de radiação (luz), com o comprimento de onda diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorreu. Esse processo é denominado de emissão óptica⁹².

Na espectrometria de absorção atômica com chama uma fonte de radiação primária é utilizada para gerar a radiação que será absorvida pelos átomos do analito. A fonte mais utilizada em medidas de absorção atômica tem sido a lâmpada de cátodo oco. As lâmpadas de cátodo oco são tubos de descarga com neônio ou argônio a baixa pressão, em que o vapor do elemento a excitar é produzido por volatilização catódica durante a descarga. Para geração do vapor atômico são utilizados atomizadores. Um atomizador com chama consiste de um conjunto formado por um nebulizador que converte a solução da amostra em um aerossol que é então introduzido na chama de um combustor⁹³.

A amostra, geralmente líquida, que é introduzida em uma chama, na qual ocorrem fenômenos físicos e químicos, como evaporação, vaporização e atomização. Um esquema dos fenômenos que ocorrem na chama é apresentado na Figura 5.

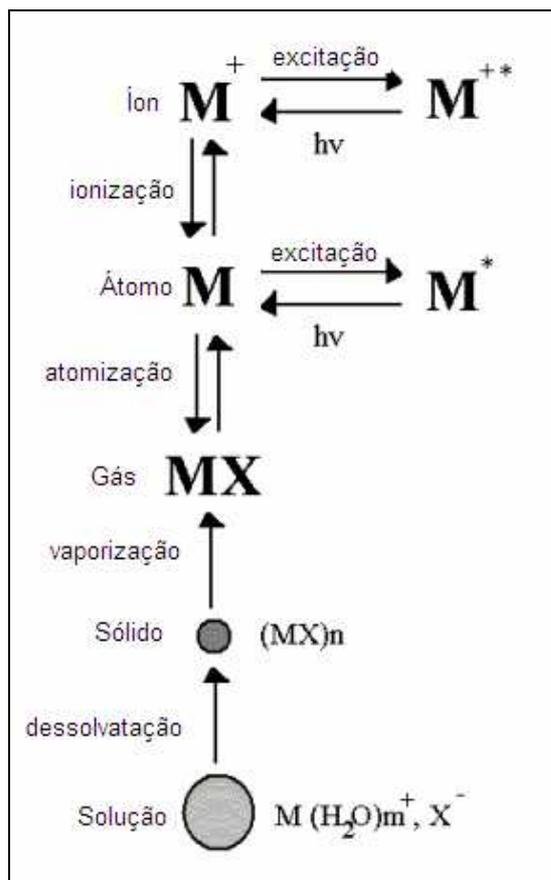


Figura 5. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no FAAS⁹⁴.

2.7.1 DETERMINAÇÃO DE METAIS

As análises de metais das amostras de água e sedimento foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com chama (cálcio, magnésio, sódio, potássio, cobre, zinco, cádmio e chumbo).

A resposta do instrumento foi periodicamente conferida com curva analítica, cobrindo o intervalo das concentrações encontradas nas amostras, para isso, foram utilizadas soluções padrões de concentração conhecida. Como fonte de radiação foi empregada lâmpada de cátodo oco dos respectivos metais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 JUSTIFICATIVA E HIPÓTESE

Por possuir área de drenagem pequena e ausência de indústrias em seu entorno, o sistema Água Fria poderá sofrer contaminação ambiental devido à área ser altamente ocupada pela cultura do café, como pode ser observado através das Figuras 6 e 7, que mostram a evolução do uso da terra no período de vinte anos, tornando-se importante a compreensão da geoquímica dos metais traço, e servindo de subsídio para quaisquer medidas de intervenção que possam ocorrer neste sistema. A hipótese do estudo é que existe uma diferença na concentração de metais traço antes e depois da ocupação da área do entorno da bacia de drenagem do reservatório Água Fria.

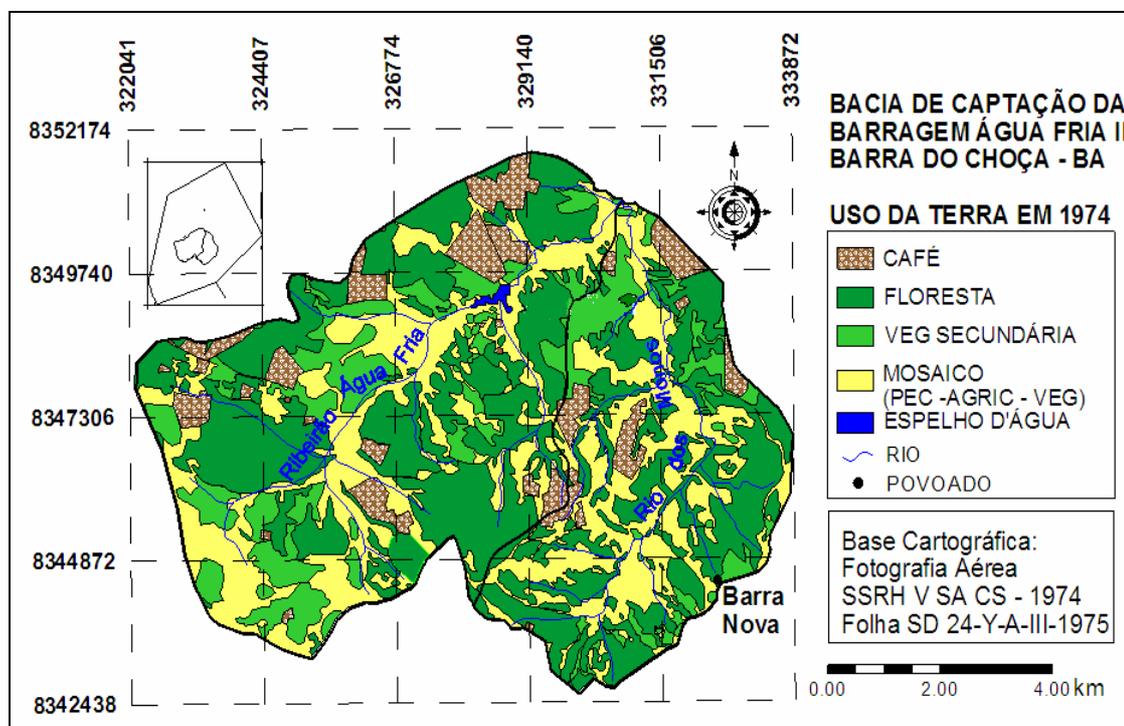


Figura 6. Bacia de captação Água Fria, uso da terra em 1974.

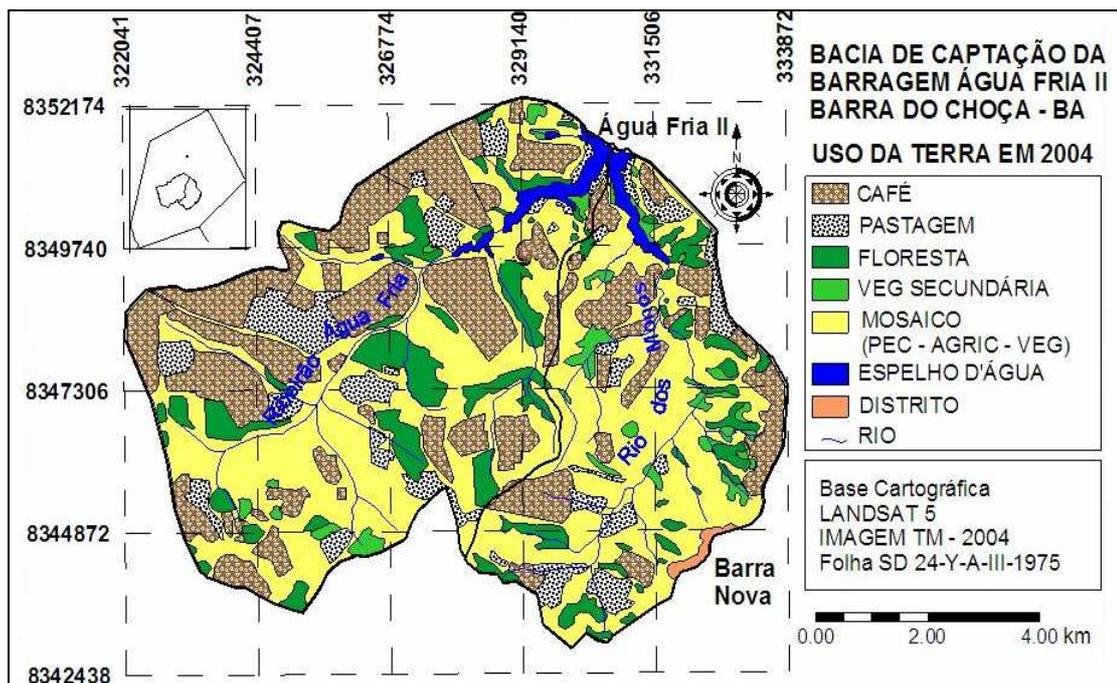


Figura 7. Bacia de captação Água Fria, uso da terra em 2004.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

O município de Barra do Choça está localizado na região Sudoeste da Bahia, à 27 km de Vitória da Conquista e à 527 km de Salvador possuindo em média 900 metros de altitude e uma área de 781,3 km². Apresenta como coordenadas geográficas 14° 52' Latitude Sul, 40° 39' Longitude Oeste⁹⁵ (Figura 8).

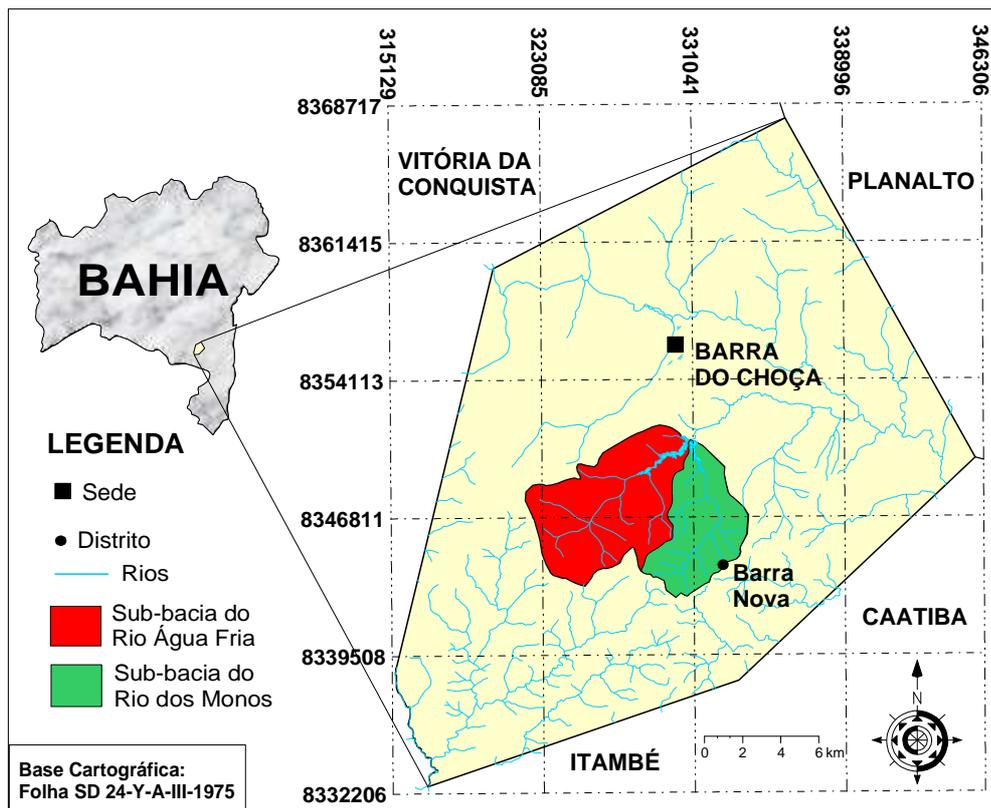


Figura 8. Mapa de Localização da bacia de captação das barragens Água Fria I e II, Barra do Choça-Bahia.

A economia de Barra do Choça está baseada na agropecuária, predominando a cultura do café, com uma área plantada de 22.000 ha e uma produção de 250 a 300 mil sacas/ano, sendo um dos maiores produtores de café do Estado e do Nordeste do Brasil. O feijão também é uma cultura expressiva, com 1.500 ha de área plantada e com uma produção de 1.800 t/ano seguida do milho (esses dois cultivados duas vezes ao ano). Uma cultura em expansão é a banana, plantada também nas áreas de café como forma de proteger os cafezais do vento⁹⁶.

3.3 HIDROGRAFIA

Os rios existentes em Barra do Choça, fazem parte da margem direita do médio Rio Pardo, em função das características do relevo, suas águas correm para duas bacias de captação distintas. Na porção centro-norte do território

barrachocense os afluentes despejam suas águas no rio Catolé que, seguindo uma orientação sudeste desemboca no rio Pardo, nas imediações de Itapetinga. Na porção meridional do município, os rios seguem a orientação sul até desembocarem no rio Verruga, outro afluente do rio Pardo, nas proximidades de Itambé na Figura 9⁹⁵, podemos observar as micro bacias existentes na região de Barra do Choça.

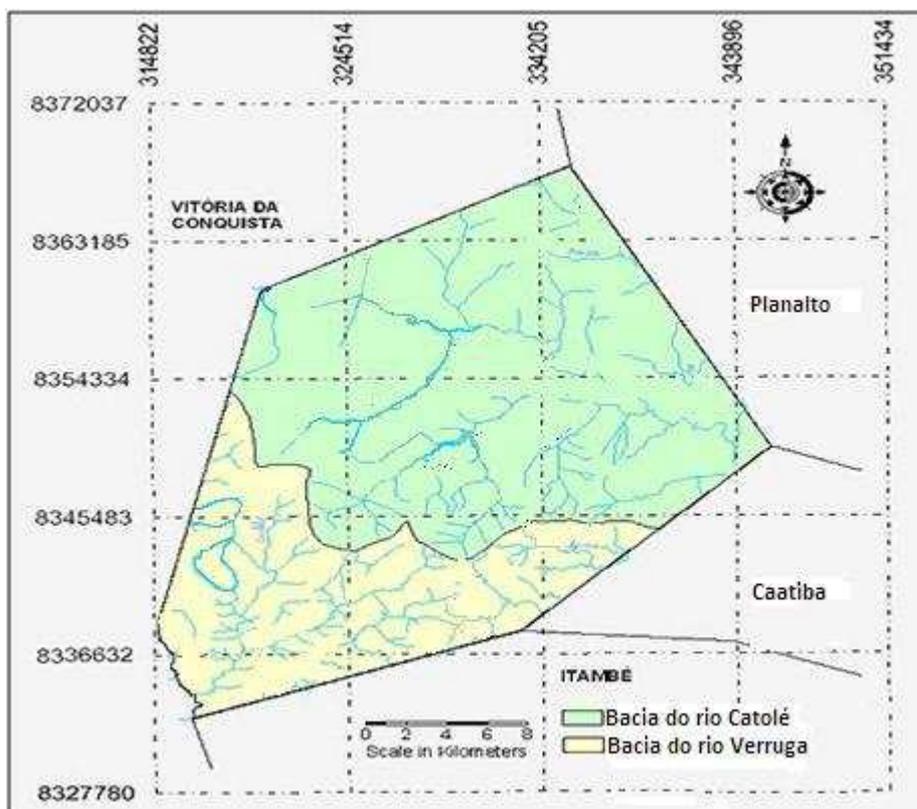


Figura 9. Representação das bacias existentes na região de Barra do Choça.

Localizada em uma área de escassez de água, Barra do Choça se destaca por apresentar uma variada rede hidrográfica que lhe confere importância estratégica no abastecimento de água das cidades de Vitória da Conquista e Barra do Choça, e das localidades de Barra Nova, José Gonçalves, São Sebastião, Bate Pé, Pradoso e Iguá, beneficiando mais de 300 mil habitantes (Figura 10)⁹⁵.

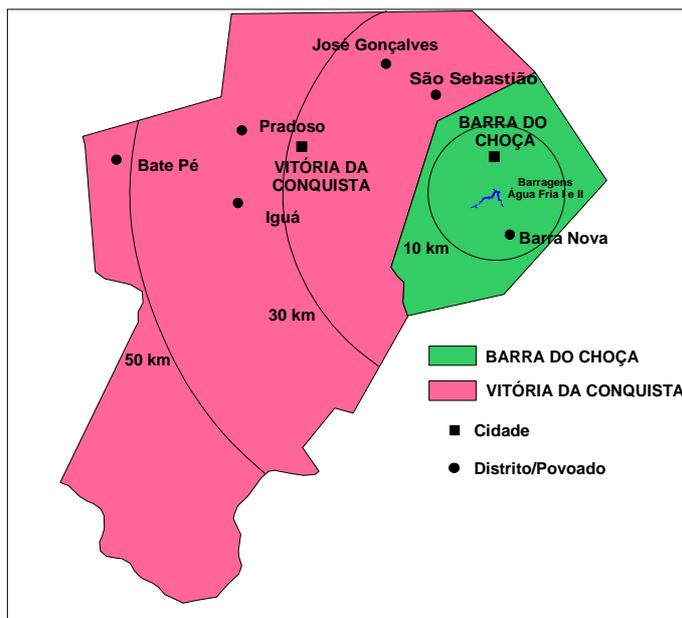


Figura 10. Localidades abastecidas pelas barragens Água Fria I e II.

A barragem Água Fria I foi implantada em 1970, o sistema passou pela primeira ampliação na década de 1980, quando foi construída a barragem Água Fria II na confluência do Rio dos Monos com o Rio Água Fria, responsável pelo abastecimento das localidades supracitadas. Aumentando a reserva de água bruta de 300 mil para 6,50 milhões de metros cúbicos⁹⁷. A Figura 11 representa a imagem satélite do sistema Água Fria.



Figura 11. Imagem satélite do sistema Água Fria.
Fonte: Google Earth

De acordo com o IBGE⁹⁷, o período de maior precipitação na bacia do rio Catolé Grande vai de dezembro a março, podendo chegar a mais de 200 mm/mês. Mesmo nos meses mais secos, envolvendo o período de maio a setembro, o escoamento é mantido devido ao armazenamento e restituição hídrica proporcionados pelas coberturas detríticas e solos profundos e porosos existentes na referida bacia de captação.

3.4 CLIMA E VEGETAÇÃO

O município de Barra do Choça faz parte da região de clima Tropical Subúmido, representando uma área de transição entre o clima úmido, localizado à leste, e o clima semi-árido, localizado a oeste. O período de maior intensidade pluviométrica vai de novembro a abril, enquanto que os meses seguintes aparecem como os mais secos, todos com valores inferiores a 60 mm. Os totais médios anuais estão em torno de 900 a 1.200 mm, garantindo, dessa forma, a perenidade dos rios da região⁹⁸.

As porções sul e leste do município de Barra do Choça são beneficiadas por sua localização no lado oriental do Planalto de Vitória da Conquista. Isto porque este planalto funciona como uma grande barreira orográfica aos fluxos úmidos provenientes do litoral e as áreas localizadas a barlavento obrigam as massas de ar a subir e, com o aumento da altitude ocorre à diminuição da temperatura e a conseqüente condensação do vapor d'água que se traduz em chuvas orográficas.

Normalmente, as áreas de baixa latitude apresentam altas temperaturas, mas Barra do Choça, embora esteja entre 14 e 15° de latitude, tem o seu inverno caracterizado por baixas temperaturas que podem chegar a menos de 10°C, destoando de outras cidades de mesma latitude. A explicação está na sua localização no Planalto de Conquista, com altitudes superiores a 900 m, condicionando sobremaneira os índices térmicos, uma vez que altitude e temperatura são grandezas inversamente proporcionais⁹⁷.

No município de Barra do Choça, observa-se que a área era recoberta originalmente por três tipos de vegetação: Floresta Ombrófila Densa, Floresta Estacional Semidecidual e Floresta Estacional Decidual.

Atualmente, o uso dessas terras é destinado para agricultura e pastagem, de forma que os poucos remanescentes da cobertura original existentes são mal conservados e localizados em topos de morros e algumas nascentes de rios.

Verifica-se que nenhuma das formações florísticas originais teve a sua continuidade temporal e espacial assegurada, sendo gradativamente substituída pelas atividades antrópicas relacionadas à agricultura e à pecuária, trazendo prejuízos inestimáveis para a flora e para a fauna e os remanescentes florestais existentes são fragmentados e incapazes de refletir a riqueza primitiva⁹⁷.

3.5 SOLOS: TIPOS, USO E OCUPAÇÃO DA ÁREA DE ENTORNO DO RESERVATÓRIO

Considerando o esboço de solos da bacia de captação das barragens Água Fria I e II (Figura 12), confeccionado com base no Mapa Exploratório de Solos da Folha SD.24 Salvador⁹⁹, verifica-se que a classe Latossolo Vermelho-Amarelo álico (atual Latossolo Amarelo distrófico) domina a área de estudo⁹⁷.

Esta classe de solos apresenta subdivisões de acordo com suas características físicas, morfológicas e químicas influenciadas pela geologia e posição no relevo e, dessa forma, ocorrem na bacia de captação das barragens Água Fria I e II as unidades LVa1 e LVa9⁹⁹.

A unidade LVa1 ocorre na maior parte da área de estudo (90,6%) e corresponde, predominantemente, aos terrenos geológicos conhecidos como Coberturas Detríticas do Terciário Quaternário. Esta unidade é formada pelo Latossolo Vermelho Amarelo álico, com A moderado e textura argilosa, apresentando saturação de alumínio trocável maior que 50%, localizada em área de relevo plano e suave ondulado⁹⁹.

A unidade LVa9 ocorre na porção leste da SBHRM e na porção sudoeste da SBHRAF (9,4% da área de estudo), ocupando, primordialmente, terrenos do Complexo Caraíba-Paramirim. Esta subdivisão pode contemplar o Latossolo

Vermelho Amarelo álico, com A moderado e proeminente, com textura argilosa e o Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, com argila de atividade baixa, A moderado, textura média/argilosa, desenvolvidos em área de relevo ondulado a forte ondulado.

O Latossolo Vermelho-Amarelo alumínico engloba solos minerais, não hidromórficos, profundos e muito profundos com boa porosidade e seqüência de horizontes A, B e C, apresentando pequena diferenciação entre eles. Alguns podem apresentar caráter húmico identificado pelo horizonte superficial de cores escuras, com espessura superior a 1 m, favorecendo a atividade agrícola. Os demais precisam de calagem para reduzir os efeitos da acidez e do alumínio — quando álicos — e de adubação — quando distróficos⁹⁷.

Considerando o mapa de solos do município de Barra do Choça confeccionado com base no Mapa Exploratório de Solos da Folha SD.24 Salvador (Ibidem), verifica-se que duas unidades aparecem no território barrachocense: o Latossolo Vermelho-Amarelo álico e o Podzólico Vermelho-Amarelo eutrófico.

Os principais tipos de solos são os latossolos vermelho-amarelo álicos e podzólicos vermelho-amarelo eutróficos, classificados como regular para lavouras e também para pastagens plantadas. Pela observação da região onde está inserida a Barragem de Água Fria pode-se perceber que a área de proteção ao longo da barragem está totalmente desmatada, ocupada com pastagem, o gado se abastece diretamente da água da barragem, contribuindo com o processo erosivo das margens⁹⁷.

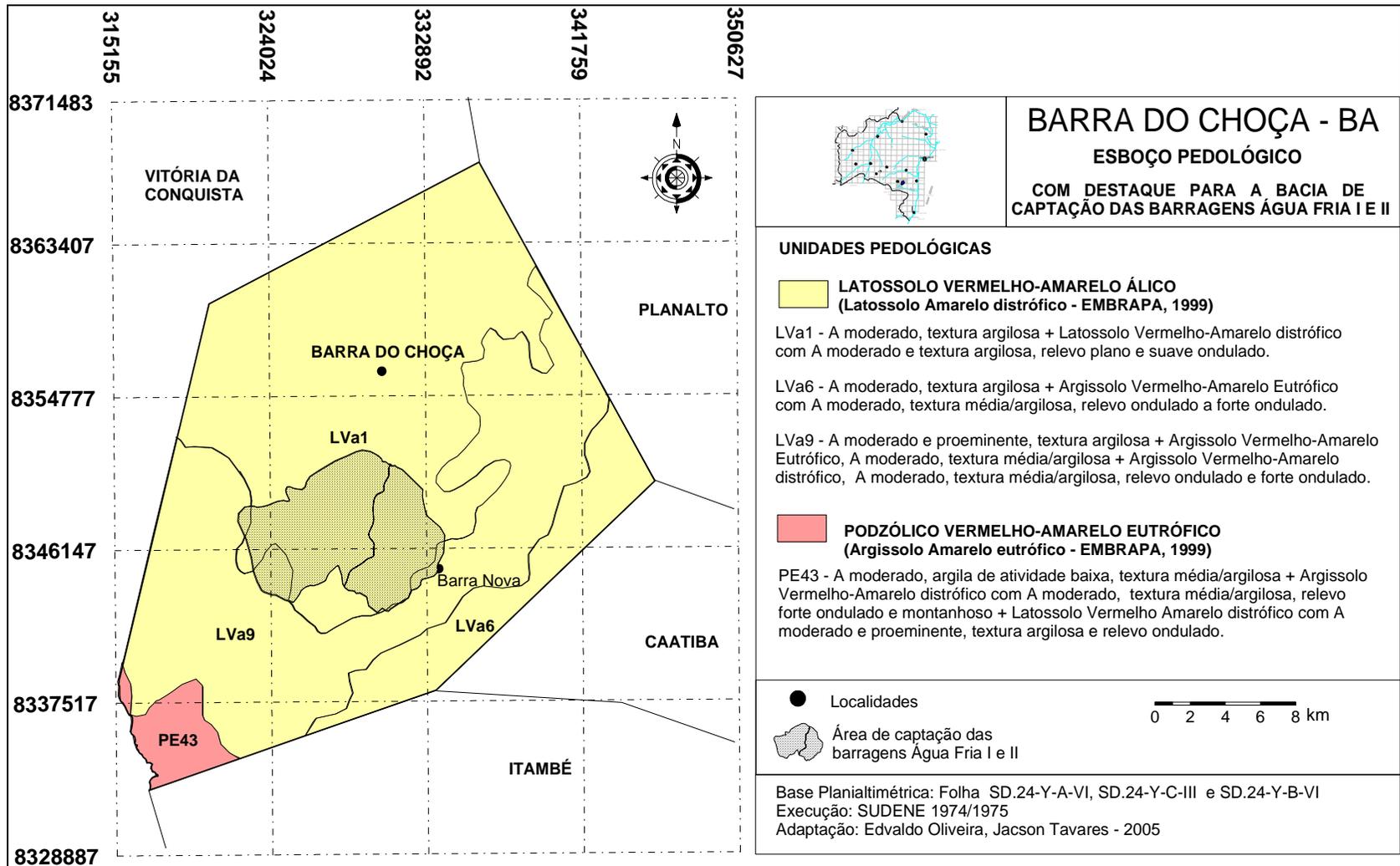


Figura 12. Esboço Pedológico do Município de Barra do Choça - BA, com destaque para a bacia de captação das barragens Água Fria I e II.

3.6 AMOSTRAGENS

A avaliação dos impactos ambientais relacionados com a cultura do café no Reservatório Água Fria, foi realizada através das medidas de pH, condutividade elétrica, da variação da concentração de metais e elementos traço: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} presentes na coluna d'água e imobilizados nos sedimentos.

Devido à variação sazonal de importantes parâmetros reguladores da dinâmica das espécies químicas nestes corpos de água, causada pela distribuição irregular de chuvas na região, o planejamento para coleta das amostras de água e de sedimento teve como base a distribuição anual de chuvas na região.

As amostragens seguiram o planejamento: estação seca (setembro/2006), início da estação chuvosa (dezembro/2006), final da estação chuvosa (março/2007), estação seca (junho/2007), estação seca (setembro/2007), final da estação seca (novembro), estação chuvosa (fevereiro/2008).

Os pontos de coleta foram distribuídos ao longo do sistema e na própria represa, inicialmente eram coletados apenas em dois pontos da represa, correspondentes a P3 e P5, localizados na barragem Água Fria I e II, respectivamente.

Nas duas últimas amostragens, foram ampliadas as quantidades de pontos de coleta, passando a fazer parte o ponto P1, localizado na União do Vegetal (UDV) numa pequena barragem rio Água Fria, ponto P2 num pequeno trecho do Rio dos Monos, P3 na barragem Água Fria I, P4 após a barragem Água Fria I e P5 na barragem Água Fria II.

Para efeito de comparação espacial entre os reservatório de água, em novembro de 2007 e fevereiro de 2008, foram feitas coletas também no reservatório de Anagé, sendo este numa região bem distinta de Barra do Choça, com diferença pluviométrica bastante significativa, estes pontos foram contemplados apenas no período chuvoso.

Os pontos de coleta no sistema de água de Anagé foram: A1, localizado próximo à balsa em Caraíbas, ponto A2, localizado no Riachão em Anagé, ponto A3, localizado na Prainha, próximo a comporta da barragem em Anagé e ponto A4, Poço

da Vaca, um braço da barragem com pouca interferência antrópica. As campanhas de coletas estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4. Amostragem de água e sedimento realizados no período de setembro de 2006 a fevereiro de 2008, no sistema do Reservatório Água Fria e Anagé.

Data	Pontos Amostrados	
	Água	Sedimento
Set/2006	P3 e P5	P3 e P5
Dez/2006	P3 e P5	P3 e P5
Mar/2007	P3 e P5	P3 e P5
Jun/2007	P3 e P5	P3 e P5
Set/2007	P3 e P5	P3 e P5
Nov/2007	P1, P2, P3, P4 e P5 A1, A2, A3 e A4	P1, P2, P3, P4 e P5 A1, A2, A3 e A4
Fev/2008	P1, P2, P3, P4 e P5 A1, A2, A3 e A4	P1, P2, P3, P4 e P5 A1, A2, A3 e A4

Os pontos de coleta foram georreferenciados (latitude e longitude) por meio de um GPS (Global Positioning System, Garmin). As coordenadas geográficas de cada ponto de coleta no Sistema Água Fria estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5. Pontos de coleta com a sua exata localização

Pontos de coleta	Coordenada GPS
P1	14° 57' 48,4" S 40° 34' 12,1" O
P2	14° 57' 48,4" S 40° 34' 47" O
P3	14° 55' 26,5" S 40° 35' 33,5" O
P4	14° 55' 26,7" S 40° 04' 41" O
P5	14° 54' 37,2" S 40° 34' 22,5" O

* Os pontos de amostragem foram georreferenciados (latitude e longitude) com o auxílio de um GPS.

A Tabela 6 apresenta os pontos de coleta com as suas características e na Figura 13, o mapa mostra a localização destes pontos.

Tabela 6. Caracterização dos pontos de amostragem.

Ponto	Tipo de local	Nome do local
P1	Rural	União do vegetal
P2	Rural	Rio dos Monos
P3	Rural	Represa Água Fria I
P4	Rural	Após Água Fria I
P5	Rural	Represa Água Fria II

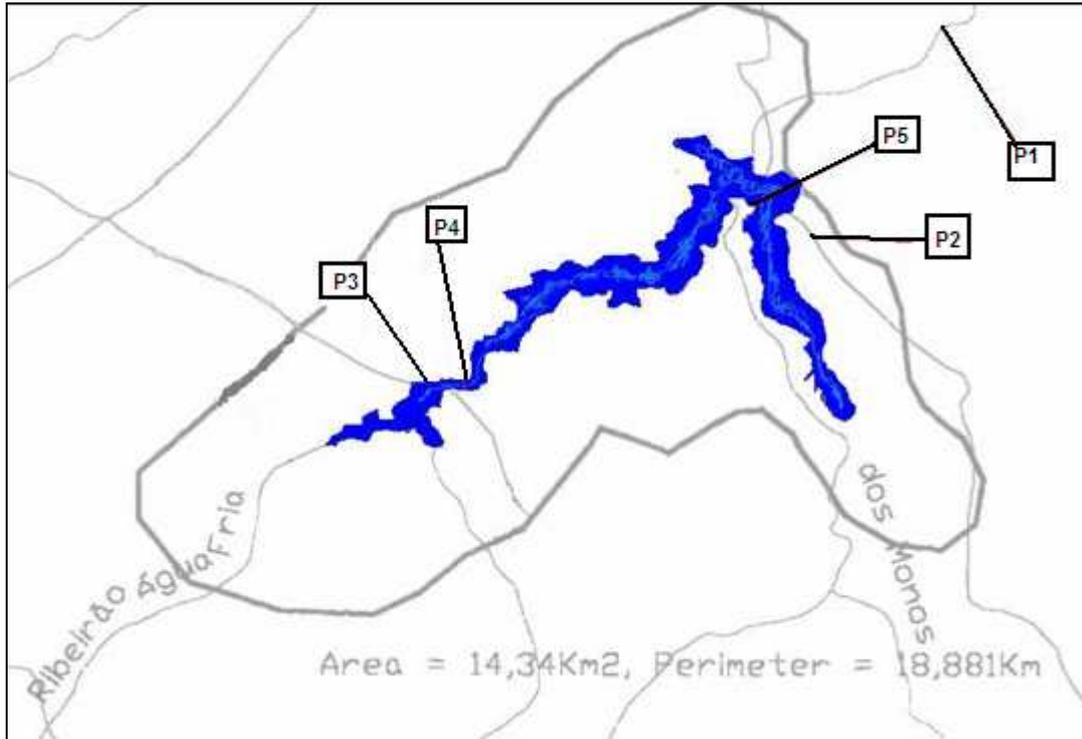


Figura 13. Pontos de coletas Sistema Água Fria.

Os pontos de coleta do sistema Água Fria são mostrados nas Figuras de 14 a 18.



Figura 14. Fotografia do ponto P1 - União do Vegetal.



Figura 15. Fotografia do ponto P2 - Rio dos Monos.



Figura 16. Fotografia do ponto P3 – Barragem Água Fria I.



Figura 17. Fotografia do ponto P4 – Após Barragem Água Fria I.



Figura 18. Fotografia do ponto P5. Água Fria II.

As coordenadas geográficas de cada ponto de coleta e suas características do Sistema Anagé, estão representadas na Tabela 7 e 8, respectivamente. A represa de Anagé foi concluída no ano de 1987, está localizada entre os municípios de Anagé, Belo Campo e Caraíbas, com capacidade do reservatório de 255.630.000 m³, a pluviometria média anual da região é de 715 mm. Esta represa é utilizada para perenização do Rio Gavião, abastecimento de água das cidades Anagé e Caraíbas

Tabela 7. Pontos de coleta com a sua exata localização

Pontos de coleta	Coordenada GPS
A1	14° 57' 48,4" S 40° 34' 12,1" O
A2	14° 57' 48,4" S 40° 34' 47" O
A3	14° 55' 26,5" S 40° 35' 33,5" O
A4	14° 55' 26,7" S 40° 04' 41" O

* Os pontos de amostragem foram georreferenciados (latitude e longitude) com o auxílio de um G.P.S

Tabela 8. Caracterização dos pontos de amostragem.

Ponto	Tipo de local	Nome do local
A1	Urbano	Caraíbas
A2	Rural	Ponte do Riachão
A3	Rural	Prainha
A4	Rural	Poço da Vaca

A Figura 19 mostra a imagem de satélite do reservatório do sistema Anagé e na Figura 20, estão representados os pontos de coleta.



Figura 19. Imagem satélite do sistema Anagé.
Fonte: Google Earth.

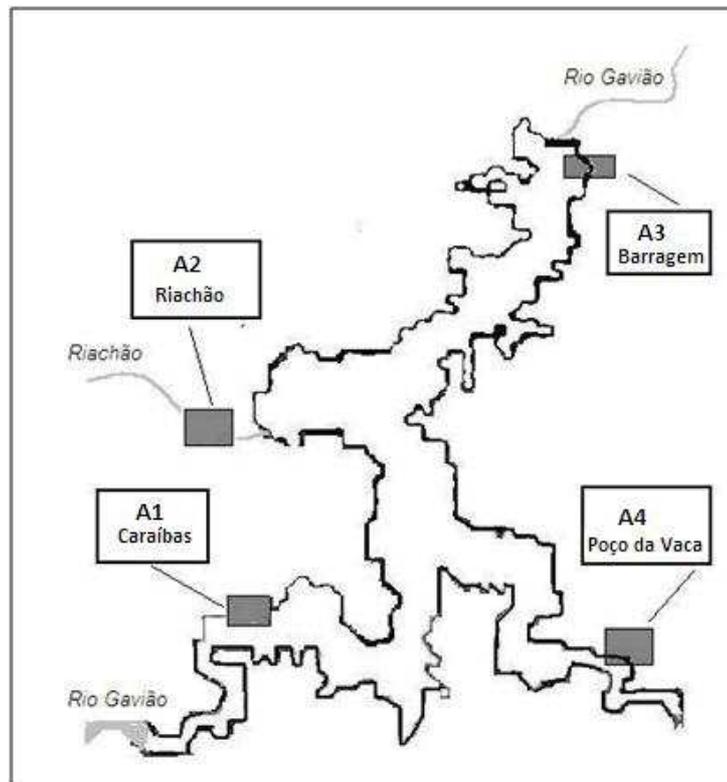


Figura 20. Pontos de coleta Sistema Anagé.

Os pontos de coleta do sistema Anagé são mostrados nas Figuras 21 a 24.



Figura 21. Fotografia do ponto A1: Caraíbas.



Figura 22. Fotografia do ponto A2: Riachão.



Figura 23. Fotografia do ponto A3: Prainha.



Figura 24. Fotografia do ponto A4: Poço da Vaca.

3.7 ÍNDICE PLUVIOMÉTRICO

As coletas dos dados referentes aos índices pluviométricos de Barra do Choça e Anagé, correspondentes ao período de amostragens foram adquiridas na Empresa Baiana de Desenvolvimento Agrícola (EBDA), localizada na cidade de Vitória da Conquista - BA e estão apresentados na forma de índice pluviométrico do período (correspondendo a pluviosidade mensal) em mm.

Analisando os índices pluviométricos em relação ao tempo de coleta, verifica-se existência de uma época do ano com altos índices pluviométricos, denominada como estação chuvosa, coincidente com o verão e uma época do ano com baixos índices pluviométricos, denominada estação seca, que corresponde à maior parte do ano, principalmente no inverno.

A Figura 25 representa o índice pluviométrico da região de Barra do Choça.

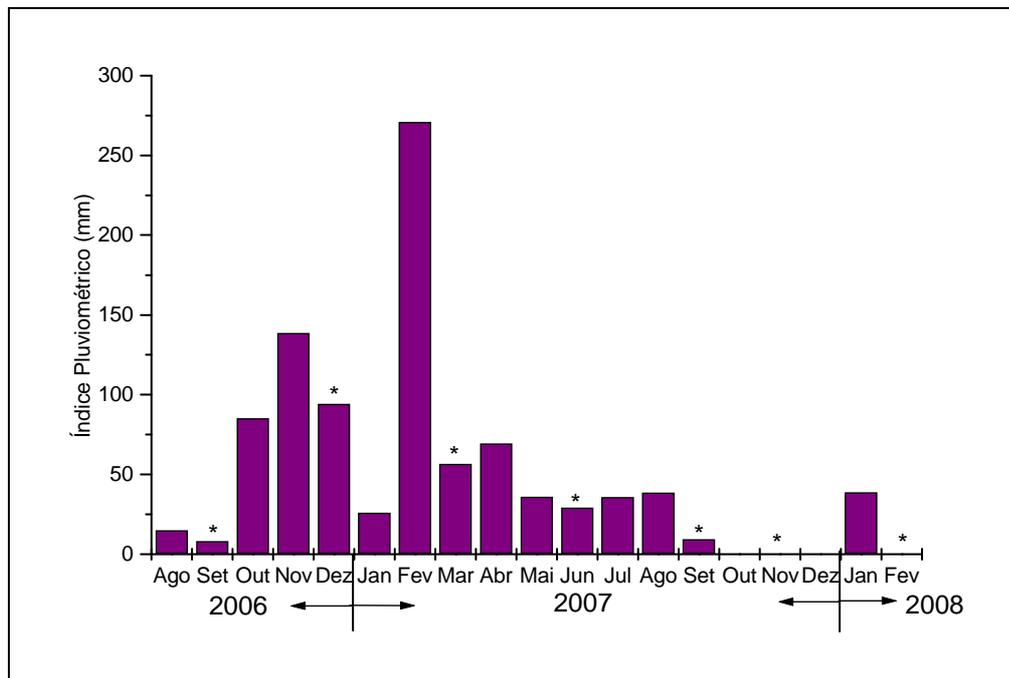


Figura 25. Índices pluviométricos para o município de Barra do Choça.

* Meses que foram feitas coletas de água e sedimento.

O índice pluviométrico do município de Anagé está representado na Figura 26.

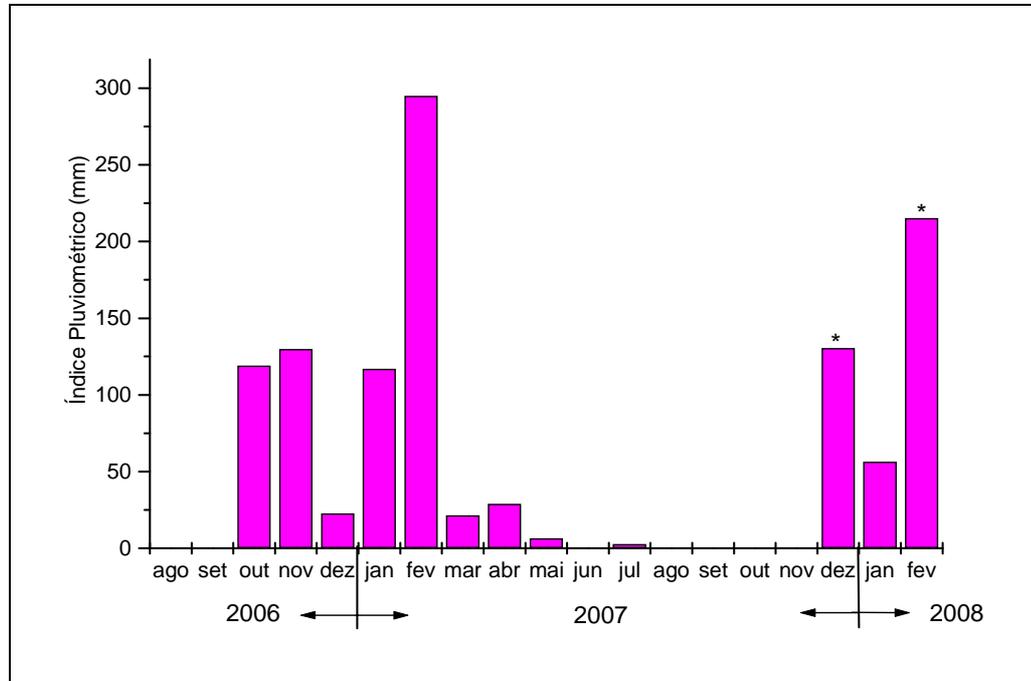


Figura 26. Índices pluviométricos para o município de Anagé.

* Meses que foram feitas coletas de água e sedimento.

3.7.1 PARÂMETROS DE MÉRITO EM FAAS

Os valores de limite de detecção (LD) de cada extrator utilizado na extração seqüencial de sedimento estão representados na Tabela 9.

Tabela 9. Comprimento de onda e limite de detecção instrumental para cada elemento.

Elementos	λ (nm)	LD* 1º Extrator Ác. Acético	LD* 2º Extrator Cl. Hidrox.	LD* 3º Extrator Ac. de Amo.	LD 4º Extrator Ág. Régia
Ca	422,7	0,011	0,011	0,005	0,003
Mg	280,3	0,001	0,002	0,001	0,005
Na	588,9	0,007	0,004	0,017	0,006
K	766,5	0,021	0,034	0,052	0,024
Cu	324,7	0,053	0,092	0,219	0,217
Zn	334,5	0,269	0,333	0,347	0,282
Cd	226,5	0,233	0,198	0,219	0,311
Pb	261,4	0,199	0,078	0,177	0,215

* 3 x desvio padrão do branco expresso como concentração (mg L^{-1}).

3.8 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.8.1 VIDRARIAS E OUTROS MATERIAIS

- Balão volumétrico: 50, 100, 200 e 1000 mL;
- Pipeta volumétrica: 5, 10, 20 e 25 mL;
- Micropipetas: 1000, 5000 e 10000 μL ;
- Ponteiras para micropipetas: 1000, 5000 e 10000 μL ;
- Béquer: 50, 100, 250, 500 e 1000 mL;
- Funil de vidro;
- Papel de filtro;
- Suporte para funil;
- Espátula;
- Barra magnética;
- Eletrodo de vidro combinado;
- Suporte para funil de filtração;

- Frascos de Polietileno – 100mL;
- Proveta;
- Garrafas plásticas de água mineral – 1500mL;
- Coletor de PVC manufaturado no laboratório;
- Sacos plásticos;
- Peneiras de nylon de 65 μm de abertura de malha.

3.8.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Ácido nítrico 65 %. Água deionizada com resistividade de 18,2 M Ω cm foi produzida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Soluções estoque de Cd, Pb, Zn e Cu contendo 1000 mg L⁻¹ de cada elemento foram preparados, respectivamente, pela dissolução apropriada de solução Specsol Nist de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para os elementos (Cd, Pb e Cu) e de solução AccuStandart Nist de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para os elementos (Zn, Ca e Mg).

As soluções de calibração foram preparadas por diluição em HNO₃ 0,5 % v/v. A solução padrão multielementar de cloreto de sódio e potássio foi preparada por diluição conveniente de soluções padrão de cloreto de sódio 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e cloreto de potássio 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

- Ácido acético glacial - Merck p. a;
- Ácido clorídrico - Belga p.a;
- Ácido nítrico - Merck p.a;
- Acetato de amônio - CAAL p.a;
- Cloridrato de hidroxilamina – ACS p.a;
- Peróxido de hidrogênio - Merck p.a;
- Solução padrão de Cádmio – 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$;
- Solução padrão de Chumbo – 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$;
- Solução padrão de Cobre – 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$;
- Solução padrão de Zinco – 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$;

- Solução padrão de Cálcio – $100 \mu\text{g mL}^{-1}$;
- Solução padrão de Magnésio – $100 \mu\text{g mL}^{-1}$;
- Solução padrão multielementar - Cloreto de sódio e potássio – $100 \mu\text{g mL}^{-1}$;
- Solução padrão de $146,7 \mu\text{s/cm} \pm 0,5\%$ [25°C] da CAAL para Condutivímetro;

3.8.4 EQUIPAMENTOS

- pHmetro de Bancada, Digimed – modelo DM 20;
- GPS – Global Positioning System, Garmin;
- Condutivímetro Microprocessado Bancada, CAAL - modelo CD-820;
- Medidor de Oxigênio Dissolvido Digital Portátil, Homis - modelo 914;
- Balança Analítica, Monobloc - modelo PB 303;
- Mesa Agitadora de Frascos, Nova Ética - modelo 109;
- Centrifuga EVLAB - modelo EV: 011-D;
- Bloco Digestor, Tecnal - modelo Te 015-1;
- Agitadores Magnéticos: com e sem aquecimento, Fisatom, modelo 752 A;
- Estufa, Fabbe;
- Refrigerador, Cònsul - modelo 280;
- Estufa Incubadora para B.O.D, Fanem - modelo 347 CD;
- Sistema Ultrapurificador de Água, Millipore - modelo Milli -Q Gradient A10;
- Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama, Perkin-Elmer - modelo AAnalyst™ 200;

3.9 LIMPEZA DO MATERIAL

As garrafas PET utilizadas para coleta de água foram lavados com detergente extran 2% (v/v), enxaguados em água de torneira em seguida com água destilada, deixadas secar ao ar, tampadas e abertos somente no momento da coleta.

A vidraria necessária para determinação de metais foi lavada com extran 2%, enxaguadas em água de torneira, água destilada, colocadas em banho de HNO_3 10% (v/v) por 24 horas e finalmente enxaguadas com água ultrapura, Milli-Q.

As bombas de teflon, assim como, frascos de polietileno utilizados para receber soluções provenientes das etapas de extração sofreram o mesmo processo de lavagem descrito para vidraria.

3.10 COLETAS

3.10.1 ÁGUA

Para as coletas de águas superficiais foram utilizados garrafas PET (Figura 27), previamente enxaguados com a água do recurso hídrico, numa profundidade de aproximadamente 50 cm, a seguir mergulhados manualmente e rapidamente com a boca voltada para baixo, até a profundidade desejada, de modo a evitar a introdução de contaminantes superficiais. A seguir o frasco é inclinado lentamente para cima a fim de permitir a saída do ar e o conseqüente enchimento do mesmo com água¹⁰⁰.



Figura 27. Frasco contendo amostra de água.

A condutividade elétrica e pH das amostras foram medidos imediatamente a chegada ao laboratório. Para o estudo dos metais, as amostras foram mantidas a temperatura ambiente até a chegada ao laboratório, a seguir foi preservada sob refrigeração de aproximadamente 4°C.

3.10.1.2 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS METAIS TRAÇOS Cu, Zn, Cd e Pb

As espumas de poliuretano disponíveis comercialmente foram cortadas de forma cúbica de aproximadamente 5 mm de comprimento. Depois foram lavadas com solução de ácido nítrico 10% V/V, em seguida com água deionizada e secas a temperatura ambiente. Após este procedimento foram embebidas em solução de clorofórmio/NaDDC (1,5 g de NaDDC para 1 g de PU), em seguida, comprimidas ocasionalmente até que toda a solução fosse mantida nos cubos da espuma de poliuretano.

Para a preparação da coluna, a espuma de poliuretano impregnada com dietilditiocarbamato de sódio foi transferida para dentro da seringa, com uma pequena quantidade de lã de vidro no final da seringa e também após a espuma de poliuretano¹⁰¹.

A solução da amostra (450 mL de amostra e 50 mL de tampão) foi percolada através do sorvente da coluna, com auxílio de uma bomba peristáltica. A amostra foi bombeada através da coluna de pré-concentração com uma velocidade de 2 mL min⁻¹. Após toda amostra ter sido percolada através da coluna, o analito foi eluído com 10,0 mL de solução de HCl 2 mol L⁻¹ e metanol (1:1), por 10 vezes consecutivas através do sorvente tomando cuidado para não transbordar a seringa. O eluído foi aferido com água deionizada para 10,0 mL e analisado através da técnica de FAAS. A intensidade do sinal de cada elemento na solução foi medida após a calibração com as soluções padrão. Para cada amostra foi aplicada uma coluna de pré-concentração.

3.10.3. SEDIMENTO

Devido à estreita camada de sedimento, a pouca profundidade dos pontos de amostragens, não foi utilizado nenhum tipo de draga. As amostras de sedimentos foram coletadas nos assoalhos dos reservatórios, manualmente com ajuda de um tubo de plástico (PVC) com diâmetro de aproximadamente 50 mm, como mostra a Figura 28.

O procedimento para coleta consiste em mergulhar o tubo de PVC até o assoalho, onde se localiza os sedimentos, pressioná-lo para que o tubo fique com uma pequena quantidade de material. O tubo foi retirado cuidadosamente da água, virado no sentido contrário para que o excesso de água seja escorrido.



Figura 28. Coleta de sedimento com tudo de PVC.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos de polietileno, recomendadas para congelar alimentos, até a chegada no laboratório, para posterior determinação de metais.

Amostragens de sedimento para quantificação dos metais foram feitas em setembro e dezembro de 2006, março, junho, setembro e novembro de 2007 e fevereiro de 2008, contemplando os períodos seco e chuvoso.

Para realizar este estudo as amostras de sedimento foram distribuídas em bandejas de polietileno para a remoção de materiais indesejáveis, como fragmentos de vegetais, pedregulhos, entre outros, em seguida passaram por um processo de secagem em estufa, com temperatura de aproximadamente 60°C durante 48h. A essa temperatura, os metais não são arrastados pelo vapor de água. Na seqüência

foram peneiradas em malha de 2,0 mm de abertura, homogêneas e armazenadas em sacos de polietileno.

Os sedimentos previamente peneirados foram pulverizados em almofariz de porcelana e em seguida peneirados em uma seqüência de peneiras até atingirem a fração de 63 μm . As amostras foram recolhidas e acondicionadas em recipientes de polietileno. Para o procedimento de extração seqüencial, utilizou-se 1,0 g de cada amostra de sedimento seco.

O processo de extração foi feito em triplicata, conforme mostra o fluxograma da Figura 29. Utilizou-se método de fracionamento por extração química em 4 etapas baseado no método BCR. Após cada etapa de extração, a separação foi feita por filtração. O sobrenadante foi então diluído a volume final de 50 mL com água deionizada ultrapura (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ de resistividade específica), posteriormente os extratos foram transferidos para frascos de polietileno de 100mL e armazenados a 4 $^{\circ}\text{C}$ até o momento das análises.

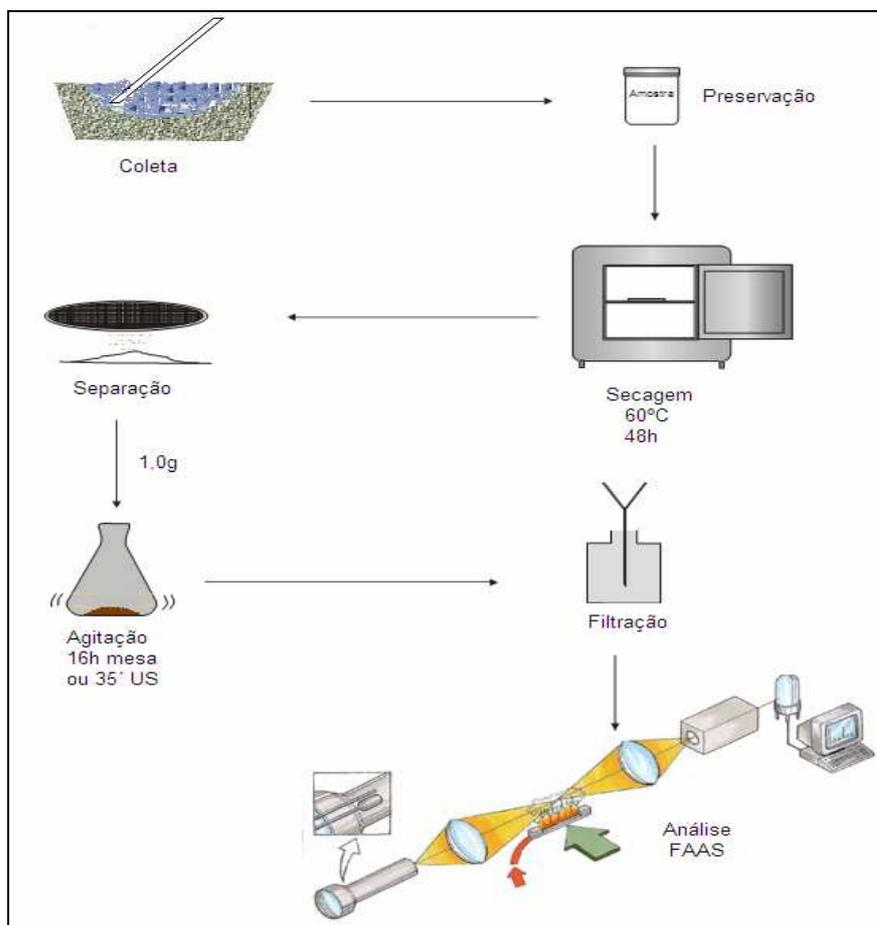


Figura 29. Representação esquemática do tratamento das amostras de sedimentos.

3.11 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

3.11.1 DETERMINAÇÃO DE METAIS TROCÁVEIS

Consiste em tratar a amostra com uma solução de ácido acético (CH_3COOH) $0,11 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2,85. Determinam-se os metais trocáveis, solúveis em água e ácido fraco, que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática fraca e aqueles que foram co-precipitados com os carbonatos. Os processos envolvidos são de troca iônica e dissolução fraca^{102,103}.

Para as análises dos metais facilmente trocáveis, pesou-se cerca de 1 g de sedimento seco em um becker, em seguida, transferiu-se para um erlenmeyer, adicionou-se 40 mL de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi submetida à agitação mecânica por 16 h em temperatura ambiente. Após esta operação, a suspensão foi filtrada e o volume aferido para 50 mL com água deionizada, posteriormente os extratos foram transferidos para frascos de polietileno de 100 mL e armazenados a 4°C até o momento da análise.

3.11.2 DETERMINAÇÃO DE METAIS LIGADOS A ÓXIDOS DE Fe e Mn

A segunda etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com cloridrato de hidroxilamina. Este procedimento determina os metais ligados aos óxidos de manganês e de ferro que são instáveis sob condições redutoras. Mudanças no potencial redox (Eh) podem causar dissolução desses óxidos despreendendo os metais adsorvidos em níveis de traço^{83,84}.

Para as análises dos metais ligados a óxidos de Fe e Mn, pesou-se cerca de 1 g de sedimento seco em um becker. Em seguida, adicionou-se 40 mL de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2. A mistura foi submetida à agitação em uma mesa de agitação mecânica de frascos por 16 h em temperatura ambiente. Após esta operação, a suspensão foi filtrada e aferida para 50 mL com água

deionizada ultrapura, posteriormente os extratos foram transferidos para frascos de polietileno de 100 mL e armazenados a 4°C até o momento da análise.

3.11.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS LIGADOS A MATÉRIA ORGÂNICA

A terceira etapa do procedimento BCR consiste em tratar a amostra com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 8,8 mol L⁻¹, seguido pela extração com acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1 mol L⁻¹, pH 2. Nessa etapa ocorre a degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes, desprendendo os metais solúveis em níveis de traço ligados a esse componente. Também, traços de metais ligados a sulfetos podem ser extraídos durante essa etapa^{83,84}.

Para as análises dos metais ligados à matéria orgânica, pesou-se cerca de 1 g de sedimento seco em um becker. Em seguida, foi transferido para um tubo de teflon, adicionou-se 8 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹. A mistura foi aquecida em bloco digestor (85 ± 5) °C por 2,5 h, em seguida foi adicionado mais 8 mL peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ continuou-se o aquecimento por aproximadamente 2,50 h tomando o cuidado de não deixar secar completamente.

Após esta operação, foi adicionado 50 mL de acetato de amônio 1 mol L⁻¹, pH 2, para prevenir reabsorção. A mistura foi submetida à agitação em uma mesa de agitação mecânica de frascos por 16 h em temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e o filtrado então diluído a volume final de 50 mL com água deionizada ultrapura. Posteriormente os extratos foram transferidos para frascos de polietileno de 100 mL e armazenados a 4 °C até o momento da análise.

3.11.4 DETERMINAÇÃO DE METAIS PSEUDO-TOTAIS

A quarta e última etapa do procedimento BCR consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura ácida de Água Régia (HCl p.a. + HNO₃ p.a na proporção de 3:1 v/v). Nessa fração estão presentes os minerais que retêm os metais-traço dentro de sua estrutura cristalina (óxidos fortemente cristalinos e alguns

silicatos) sendo considerado um controle de qualidade vital para o protocolo BCR¹⁰⁴. Esses metais provavelmente não são facilmente desprendidos sob condições ambientais normais¹⁰⁵.

Para as análises dos metais pseudo – totais, pesou-se cerca de 1 g de sedimento seco em um becker. Em seguida, adicionou-se 20 mL de água régia. As suspensões foram aquecidas em bloco digestor por 3 h a (90 ± 5) °C com os tubos parcialmente tampados. Após esta operação, a suspensão foi filtrada e o filtrado então diluído a volume final de 50 mL com água deionizada ultrapura. Posteriormente os extratos foram transferidos para frascos de polietileno de 100 mL e armazenados a 4 °C até o momento da análise¹⁰⁶.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os metais traço estudados Cu e Zn, quando excedidos de certa concentração, o Cd e Pb são considerados como um dos contaminantes mais comuns nas águas e suas origens podem ser naturais (ligada à composição do solo) ou antrópica (proveniente de lançamentos de efluentes industriais e domésticos ou lixiviação de produtos agrícolas e de resíduos sólidos).

É difícil estabelecer valores médios globais de metais nos corpos d'água. Isto é devido, em primeiro lugar, à variedade das formações de rochas que conformam os leitos dos corpos de água e, em segundo lugar as flutuações no transporte destas espécies na água, principalmente nos ambientes lóticos⁸⁰. Uma vez que não existem estudos de enquadramento para a bacia hidrográfica do rio Pardo, será utilizado nesta avaliação o critério estabelecido na seção 1, artigo 4º da Resolução CONAMA 357/2005, o qual estabelece que enquanto não forem realizados enquadramentos, as águas doces serão consideradas Classe 2¹⁰⁷.

As água doces classificadas como classe 2, podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aqüicultura e à atividade de pesca.

4.1 DINÂMICA DAS ESPÉCIES: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} e Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} NA COLUNA D'ÁGUA

4.1.1 AMOSTRAGEM DE SETEMBRO DE 2006

Em setembro de 2006, foram realizadas coletas de água em dois pontos, P3 localizado no reservatório Água Fria I e P5 localizado no reservatório Água Fria II.

Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , a condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio estão apresentados no Quadro 1.

Quadro 1. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I (P3) e Água Fria II (P5), coletadas em setembro de 2006.

Parâmetros	Pontos Amostrados	
	P3	P5
pH	5,50	5,80
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	40,7	38,7
STD (ppm)	20,4	18,1
Ca (mg L^{-1})	$0,49 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,02$
Mg (mg L^{-1})	$0,30 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$
Na (mg L^{-1})	$6,30 \pm 0,04$	$5,00 \pm 0,02$
K (mg L^{-1})	$1,23 \pm 0,09$	$1,53 \pm 0,08$
RAS	7,30	5,20
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$0,41 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,01$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$4,43 \pm 0,20$	$0,80 \pm 0,03$
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*

* Abaixo do limite de detecção do método.

Avaliando os resultados obtidos das amostras de águas coletadas em setembro de 2006, período seco, com índice pluviométrico mensal acumulado de 16,6 mm, podemos observar que as águas dos dois reservatórios Água Fria I e II são muito semelhantes, o valor da medida do pH da água do reservatório AFI em torno de 5,5, enquanto que na AF II é de 5,8. Assim como, os valores da condutividade elétrica entre 40,7 e 38,7 $\mu\text{S cm}^{-1}$, sólidos totais dissolvidos 20,4 e 18,1 ppm, respectivamente.

Os valores da concentração das espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , também estão bastante próximos, observa-se que para as concentrações das espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , são maiores no ponto P5 e a concentração da espécie Na^+ é maior no ponto P3.

Estudos realizados por Soares (1996) para avaliar a dinâmica do processo de salinização nos reservatórios hídricos do sudoeste da Bahia, utilizando amostras de água, indicaram que as espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ , constituem-se em importantes parâmetros na avaliação do processo de salinização, pois, como são espécies encontradas em maior abundância dissolvidas em água superficiais naturais, acaba por se acumular nos reservatórios através do processo de evaporação.

Aliados a estas concentrações, também podemos determinar o parâmetro da razão de absorção de sódio (RAS), que juntamente com os valores de condutividade elétrica nos indica se as águas destes reservatórios são passíveis para irrigação. Na Figura 30, mostra a classificação das águas para irrigação usando os parâmetros de RAS e CE.

As águas do reservatório Água Fria I (P3) e Água Fria II (P5) são classificadas de acordo com o diagrama, como sendo C1-S1: risco nulo de salinidade e baixo risco de sódio.

Para as espécies Cu^{2+} e Zn^{2+} , observou-se que a concentração maior para estes elementos, na coluna d'água, é maior no ponto P3, devido ao entorno deste ponto ser ocupado por pastagens, ou seja, ausência de mata ciliar, também é próximo a áreas onde é cultivado café em terrenos acidentados, as águas das chuvas que fluem sobre o solo carregam essas espécies podem também deteriorar a qualidade dos recursos hídricos superficiais.

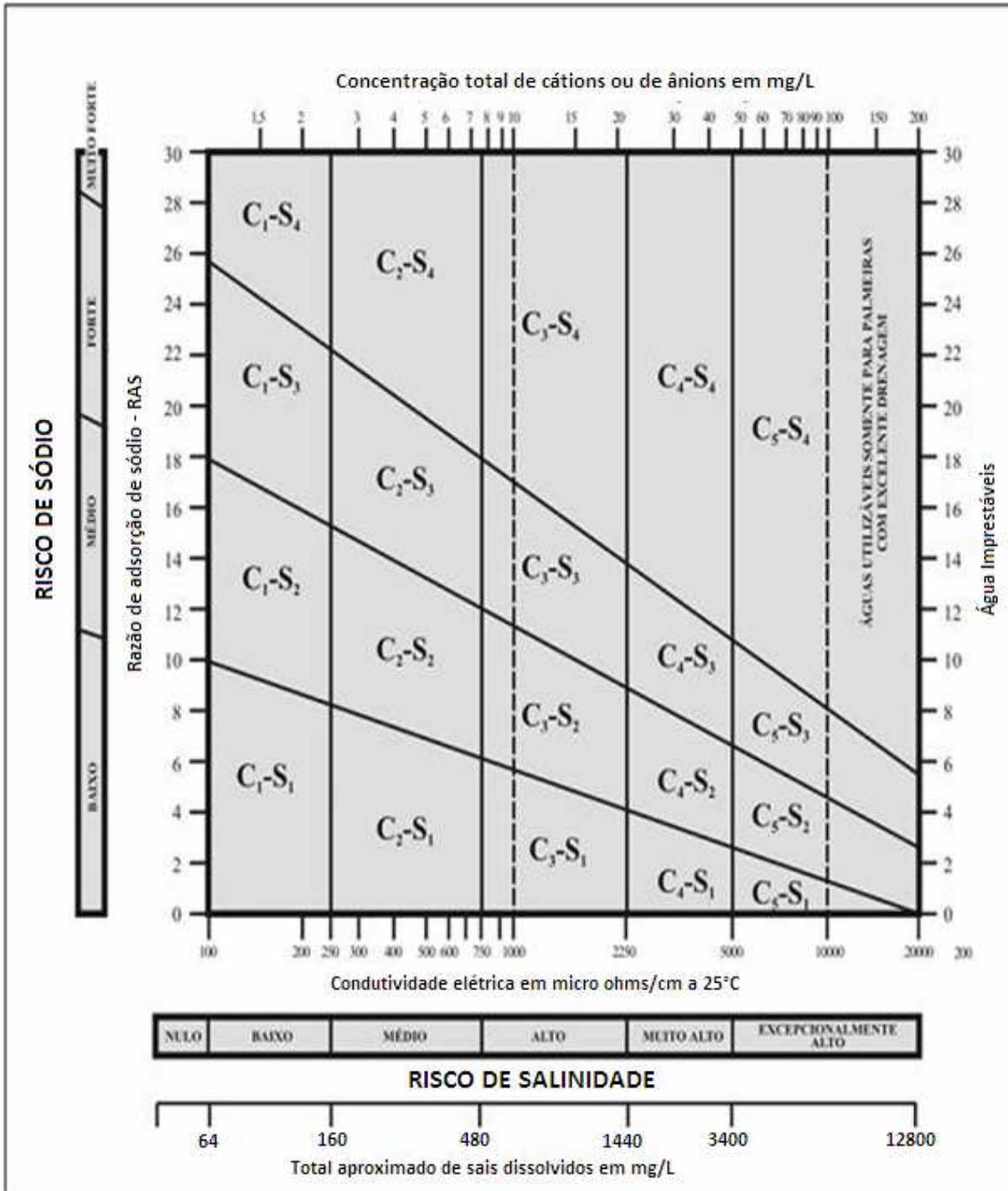


Figura 30. Diagrama da classificação de qualidade de águas para irrigação.

4.1.2. AMOSTRAGEM DE DEZEMBRO DE 2006

Em dezembro de 2006, foram realizadas coletas de água nos dois pontos, P3 localizado no reservatório Água Fria I e P5 localizado no reservatório Água Fria II.

Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, estão representados no Quadro 2.

Quadro 2. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em dezembro de 2006.

Parâmetros	Pontos Amostrados	
	P3	P5
pH	5,70	6,60
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	41,7	36,6
STD (ppm)	17,7	18,2
Ca (mg L^{-1})	$0,52 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,03$
Mg (mg L^{-1})	$0,31 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$
Na (mg L^{-1})	$6,23 \pm 0,02$	$4,99 \pm 0,03$
K (mg L^{-1})	$1,74 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,01$
RAS	6,80	5,20
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$0,40 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,01$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$3,89 \pm 0,04$	$4,66 \pm 0,02$
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*

* Abaixo do limite de detecção do método.

Com base nos resultados obtidos, no período chuvoso, com índice pluviométrico mensal acumulado de 134,6 mm, podemos observar que neste intervalo, apesar das chuvas ocorridas no período, não houve acréscimo significativo das espécies Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , dissolvidas na água.

4.1.3. AMOSTRAGEM DE MARÇO DE 2007

Em março de 2007, foram realizadas coletas de água nos dois pontos, P3 localizado no reservatório Água Fria I e P5 localizado no reservatório Água Fria II.

Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, estão representados no Quadro 3.

Quadro 3. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em março de 2007.

Parâmetros	Pontos Amostrados	
	P3	P5
pH	4,30	4,80
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	43,3	39,1
STD (ppm)	21,6	17,0
Ca (mg L^{-1})	$0,70 \pm 0,08$	$0,74 \pm 0,03$
Mg (mg L^{-1})	$0,31 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,02$
Na (mg L^{-1})	$7,30 \pm 0,01$	$6,00 \pm 0,01$
K (mg L^{-1})	$1,62 \pm 0,01$	$1,24 \pm 0,01$
RAS	7,20	5,80
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$5,00 \pm 0,40$	$6,90 \pm 0,40$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$7,60 \pm 0,70$	$6,80 \pm 0,30$
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*

* Abaixo do limite de detecção do método.

Tendo como base os resultados obtidos, no período chuvoso com índice pluviométrico mensal acumulado de 211,5 mm, podemos observar que houve um pequeno decréscimo no pH, apresentando valores de 4,3 no ponto P3 e de 4,8 no ponto P5.

Também podemos observar que houve um aumento na concentração de Ca^{2+} e Na^+ , fazendo com que aumente também o RAS, apesar de não ter mudado a classificação desta água, continuando C1-S1.

Com essa variação de pH, o comportamento esperado para Cu^{2+} e Zn^{2+} , nos ambientes aquáticos pode ser explicado, como sendo que em condições oxidantes e baixo pH, esses elementos são solúveis e possuem uma boa mobilidade.

4.1.4. AMOSTRAGEM DE JUNHO DE 2007

Em junho de 2007, foram realizadas coletas de água nos dois pontos, P3 localizado no Reservatório Água Fria I e P5 localizado no Reservatório Água Fria II.

Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} e Zn^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, estão representados no Quadro 4.

Avaliando os resultados obtidos das amostras de águas, coletadas em junho de 2007, período seco, com índice pluviométrico mensal acumulado de 29,0 mm, podemos observar que o valor de pH voltou aos valores semelhantes a setembro e dezembro de 2006, acima de 5,2.

A concentração de cobre no ponto P3 aumentou cerca de 31% em relação ao período chuvoso, porém no ponto P5 a concentração diminuiu cerca de 66% ao período chuvoso.

Com a concentração de zinco, no ponto P3 diminuiu cerca de 51% e no ponto P5, diminuiu drasticamente 87%, em relação ao período chuvoso, ficando bastante similar aos valores encontrados no período de setembro de 2006 (seco).

Quadro 4. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em junho de 2007.

Parâmetros	Pontos Amostrados	
	P3	P5
pH	5,20	5,50
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	41,3	40,2
STD (ppm)	19,3	17,8
Ca (mg L^{-1})	$0,40 \pm 0,10$	$0,60 \pm 0,30$
Mg (mg L^{-1})	$0,31 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$
Na (mg L^{-1})	$7,36 \pm 0,03$	$6,60 \pm 0,05$
K (mg L^{-1})	$1,38 \pm 0,03$	$1,89 \pm 0,07$
RAS	8,70	6,50
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$6,60 \pm 0,50$	$2,30 \pm 0,30$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$3,70 \pm 0,20$	$0,90 \pm 0,01$
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*

* Abaixo do limite de detecção do método.

4.1.5. AMOSTRAGEM DE SETEMBRO DE 2007

Em setembro de 2007, foram realizadas coletas de água nos dois pontos, P3 localizado no Reservatório Água Fria I e P5 localizado no Reservatório Água Fria II.

Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, estão representados no Quadro 5.

Quadro 5. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas da barragem Água Fria I e II, coletadas em setembro de 2007.

Parâmetros	Pontos Amostrados	
	P3	P5
pH	6,20	6,50
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	42,3	39,7
STD (ppm)	20,2	16,5
Ca (mg L^{-1})	$0,29 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$
Mg (mg L^{-1})	$0,38 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,04$
Na (mg L^{-1})	$7,69 \pm 0,01$	$6,44 \pm 0,03$
K (mg L^{-1})	$1,98 \pm 0,04$	$1,45 \pm 0,01$
RAS	9,40	6,90
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$6,90 \pm 1,30$	$6,30 \pm 0,80$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$19,3 \pm 1,1$	$22,7 \pm 1,4$
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*	*

* Abaixo do limite de detecção do método.

Avaliando os resultados obtidos das amostras de águas, coletadas em setembro de 2007, período seco, com índice pluviométrico mensal acumulado de 57,2 mm, podemos observar que o houve um aumento do valor das medidas de pH.

Para a concentração de cobre no ponto P3, não houve uma mudança significativa, diferentemente do P5, que ocorreu um aumento cerca de três vezes maior do que na coleta de junho de 2007.

Com relação a concentração de zinco verificou-se que um aumento brusco na coleta de setembro aumentando cerca de cinco vezes quando comparada com o ponto P3 e cerca de vinte e cinco vezes o valor encontrado para o ponto P5.

Na Figura 31, temos o comportamento sazonal da condutividade elétrica (CE) no período de setembro de 2006 a setembro de 2007, pode-se observar que no ponto P3 foram encontrados maiores valores da medida de CE. Sendo que, na coleta de março de 2007, no final da estação chuvosa foi onde ocorreu o maior valor destas medidas.

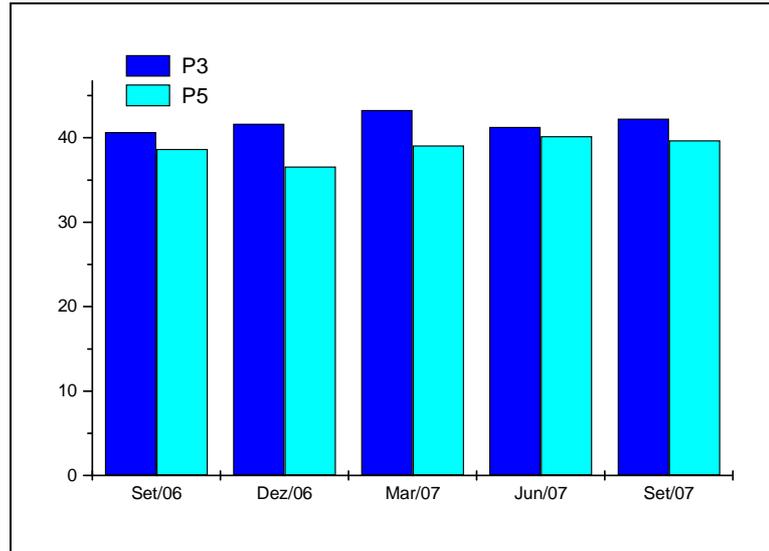


Figura 31. Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) dos pontos P3 e P5.

O comportamento sazonal da variação de pH estão ilustrados na Figura 32, para estes valores observou-se que estão inversamente relacionados com a CE, enquanto que no ponto P3 observam-se maiores valores de CE e no ponto P5 menores valores, com relação ao pH no ponto P3 são encontrados menores valores, enquanto que no ponto P5 são maiores. Na coleta do mês de março de 2007 foi onde ocorreu menor valor destas medidas.

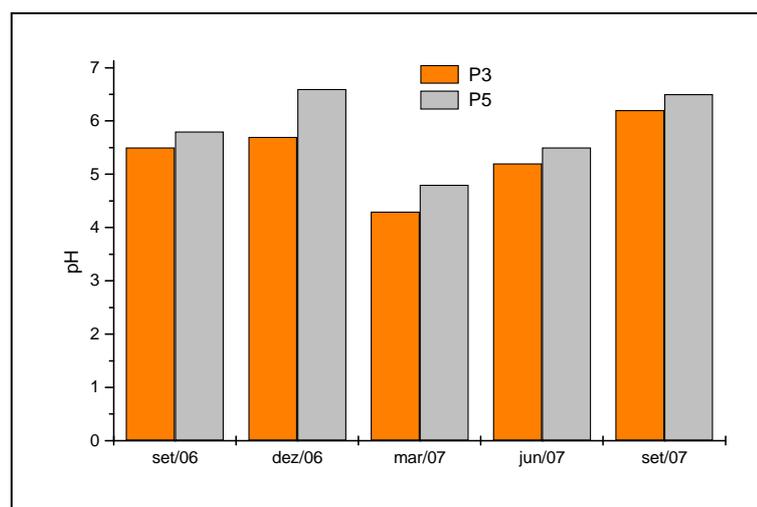


Figura 32. Variação do pH nos pontos P3 e P5.

As águas da represa do sistema Água Fria, em geral, apresenta baixa dureza com média inferiores a 75 mg L^{-1} . O comportamento sazonal das espécies Ca, Mg, Na e K estão ilustrados na Figura 33.

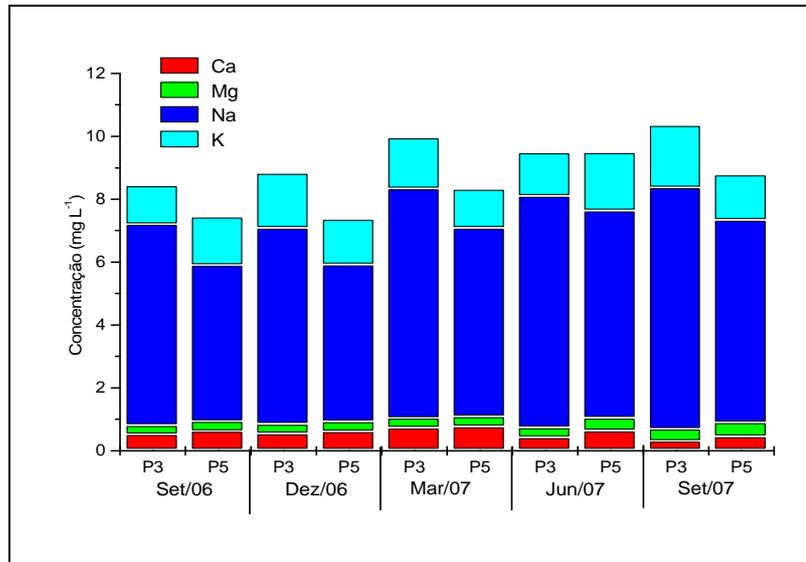


Figura 33. Comportamento sazonal das espécies Ca, Mg, Na e K em água nos pontos P3 e P5.

A Figura 34 mostra o comportamento da espécie Cu^{2+} nas águas do sistema Água Fria, no ponto P3 observou-se maior concentração dessas espécies, com exceção da coleta do mês de março de 2007, onde o ponto P5 apresentou maior valor da concentração de Cu^{2+} .

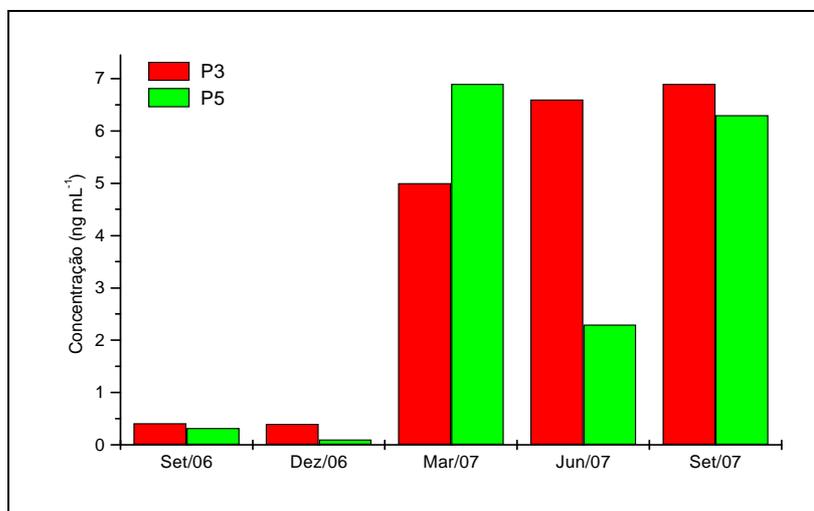


Figura 34. Comportamento sazonal da espécie Cu^{2+} (mg L^{-1}) em água nos pontos P3 e P5.

A Figura 35 mostra o comportamento da espécie Zn^{2+} nas águas do sistema Água Fria.

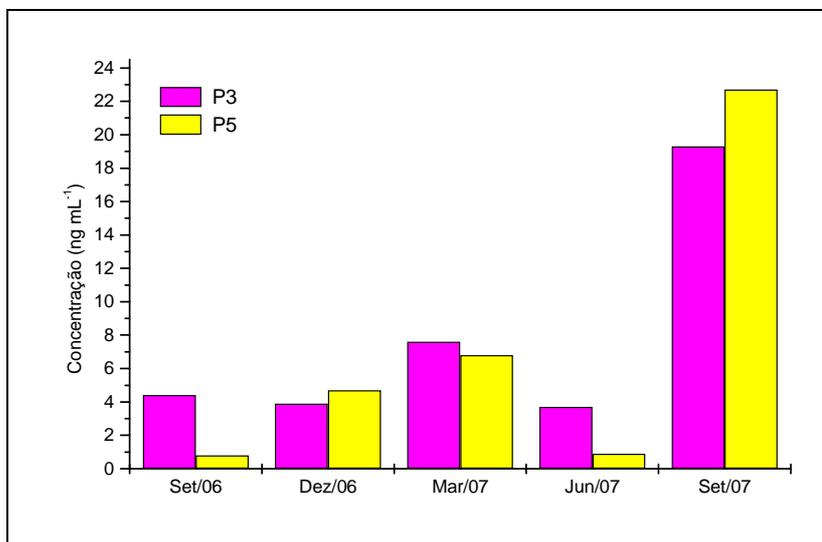


Figura 35. Comportamento do Zn^{2+} ($ng mL^{-1}$) em água nos pontos P3 e P5.

Dos metais analisados nas amostras de água coletadas entre o período de setembro de 2006 a junho de 2007, apesar dos aumentos observados nas concentrações de cobre e zinco, em todos os pontos e períodos de coleta as concentrações não ultrapassaram o limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 para estes parâmetros que é $0,02 mg L^{-1}$ para o cobre; $0,18 mg L^{-1}$ para o zinco; $0,001 mg L^{-1}$ para o cádmio e $0,03 mg L^{-1}$ para o chumbo.

Na coleta do mês de setembro de 2007, observou-se um aumento bastante significativo na concentração de zinco, excedendo o limite máximo permitido pela legislação vigente. O comportamento dessa espécie foi diferente do que é esperado para condições em pH mais elevado, pois as condições de pH e E_H afetam significativamente as espécies de metais e metalóides presentes em um ambiente aquático, condicionando-as a um tipo de ligante ou à forma livre¹⁰⁸.

Para as espécies cádmio e chumbo, nas coletas realizadas neste período, apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do método.

4.1.6. AMOSTRAGEM DE NOVEMBRO/DEZEMBRO DE 2007

No final do mês de novembro e início do mês de dezembro de 2007, foram ampliados os pontos de coletas de água, passando a fazer parte da amostragem do sistema Água Fria os pontos P1: União do Vegetal (UDV), P2: Rio dos Monos, P3: Reservatório Água Fria I, P4: jusante a barragem da Água Fria I e P5 reservatório Água Fria II. Também foram feitas coletas no Reservatório de Anagé, localizado na região do semi-árido, nos pontos A1: Caríbas, A2: Ponte do Riachão, A3: Prainha, A4: Poço da Vaca, para avaliar a disponibilidade dessas espécies na coluna d'água e nos sedimento, sob influência dos fatores espacial e sazonal.

Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, do sistema Água Fria, estão representados no Quadro 6.

Quadro 6. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Água Fria, coletadas em novembro de 2007.

Parâmetros	Pontos Amostrados				
	P1	P2	P3	P4	P5
pH	5,90	5,90	6,30	5,50	6,60
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	38,9	40,9	44,7	35,8	38,8
STD (ppm)	19,7	20,5	22,3	17,9	20,2
Ca (mg L^{-1})	$0,396 \pm 0,004$	$0,842 \pm 0,009$	$0,497 \pm 0,004$	$0,458 \pm 0,006$	$0,504 \pm 0,003$
Mg (mg L^{-1})	$0,455 \pm 0,001$	$0,719 \pm 0,002$	$0,602 \pm 0,004$	$0,459 \pm 0,001$	$0,492 \pm 0,002$
Na (mg L^{-1})	$7,11 \pm 0,03$	$6,43 \pm 0,01$	$8,10 \pm 0,03$	$6,90 \pm 0,01$	$6,78 \pm 0,02$
K (mg L^{-1})	$1,36 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,01$	$1,68 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,01$	$1,40 \pm 0,02$
RAS	10,9	7,30	10,9	10,2	9,60
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$6,20 \pm 1,00$	$6,50 \pm 0,40$	$5,70 \pm 1,40$	$6,60 \pm 0,50$	$6,60 \pm 0,60$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$2,21 \pm 0,12$	$3,54 \pm 0,15$	$1,63 \pm 0,11$	$2,00 \pm 0,04$	$1,52 \pm 0,11$

Com base nos resultados obtidos, no período de novembro de 2007, não se verificou variação significativa das concentrações dos elementos em estudo quando comparado com o mesmo período do ano anterior, onde não houve registro de precipitação pluviométrica no período. Entretanto, em novembro de 2006, ocorreu precipitação em torno de 134 mm onde se observou um acréscimo bastante significativo, neste intervalo, das espécies Cu^{2+} e Zn^{2+} dissolvidas na água se comparada ao ano anterior, para os pontos P3 e P5, porém se comparadas ao período de setembro de 2007, houve um decréscimo na concentração de zinco.

Nesta coleta observou-se que a maior concentração de zinco no ponto P2 (Rio dos Monos), devido a este ponto ser localizado próximo a residências rurais, onde há criação de animais, e os efluentes domésticos são lançados diretamente no corpo d'água.

Para a represa de Anagé, os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, estão representados no Quadro 7.

Quadro 7. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Anagé, coletadas em dezembro de 2007.

Parâmetros	Pontos Amostrados			
	A1	A2	A3	A4
pH	7,60	7,30	8,10	8,40
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	307,1	402,9	290,3	1054
STD (ppm)	159	202	158	531
Ca (mg L^{-1})	$16,5 \pm 0,1$	$9,96 \pm 0,02$	$16,63 \pm 0,05$	$81,8 \pm 0,3$
Mg (mg L^{-1})	$20,0 \pm 0,3$	$23,4 \pm 0,1$	$20,4 \pm 0,1$	$57,1 \pm 0,1$
Na (mg L^{-1})	$85,5 \pm 0,6$	$94,5 \pm 0,05$	$89,5 \pm 0,1$	$247 \pm 1,0$
K (mg L^{-1})	$6,89 \pm 0,03$	$7,80 \pm 0,03$	$6,70 \pm 0,02$	$7,00 \pm 0,04$
RAS	20,0	23,1	20,8	29,7
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$5,70 \pm 1,10$	$4,40 \pm 1,30$	$4,20 \pm 1,00$	$2,80 \pm 0,10$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$261 \pm 1,0$	$577 \pm 2,0$	$399 \pm 7,0$	$487 \pm 3,0$

Avaliando os resultados obtidos das amostras de águas, coletadas em dezembro de 2007, período chuvoso, com índice pluviométrico mensal acumulado de 130,6 mm, sendo que 73,3 mm deste acúmulo de precipitação foram na semana anterior às coletas, observou-se que os valores de pH variam entre 7,3 a 8,4. Os pontos A1, A2 e A3 apresentam valores de condutividade bastante próximos, entre 300 a 400 $\mu\text{S cm}^{-1}$; no ponto A4 o valor da CE foi bastante discrepante comparado aos outros pontos, uma vez que este ponto localiza-se num braço da represa, onde recebe carga de alguns tributários que ficam secos ao longo do ano.

É importante ressaltar que as chuvas que caem diretamente na superfície dos reservatórios, representam uma simples diluição, mas as águas que são drenadas das chuvas que ocorrem na bacia hidrográfica, antes de chegar aos reservatórios, caminham sobre a superfície, lixiviando o terreno (solos e sedimentos), interagindo a cada instante com o material com que entram em contato. Essas interações dependem principalmente do tempo de contato e das características da solução e do material, cada um variando no espaço e no tempo. Os primeiros escoamentos da época chuvosa são geralmente mais concentrados por arrastar as espécies químicas acumuladas nos solos durante a seca, resultantes da evaporação de corpos de águas. Entretanto, a carga solúvel de um afluente varia ao longo do conjunto início do escoamento – enchente depleção, esses episódios variam para cada chuva ao longo da estação chuvosa⁹⁷.

No reservatório de Anagé, os pontos A1 e A3 são classificados como C2-S3: risco médio de salinidade e forte de Na; ponto A2: C2-S4: risco médio de salinidade e muito forte de Na e o ponto A4: C5-S4: excepcionalmente alto de salinidade e de Na. Quando os corpos d'água quando apresentam o processo de salinização, poderão acarretar grandes prejuízos à biota local assim como a impossibilidade de utilização das águas pela população (zonas urbana e rural) e inviabilidade do uso destas águas para irrigação.

Com relação à concentração de cobre, as concentrações encontradas são menores se comparadas com o reservatório Água Fria, porém os valores da concentração de zinco são superiores ao reservatório Água Fria e todos os pontos ultrapassam o limite máximo estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 que estabelece o valor máximo para este parâmetro de 180 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.1.7. AMOSTRAGEM DE FEVEREIRO DE 2008

Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, do sistema Água Fria, estão representados na Quadro 8.

Quadro 8. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Água Fria, coletadas em fevereiro de 2008.

Parâmetros	Pontos Amostrados				
	P1	P2	P3	P4	P5
pH	5,00	5,00	5,50	5,50	6,10
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	39,8	41,2	42,7	33,8	36,6
STD (ppm)	20,7	21,3	23,2	19,7	22,0
Ca (mg L^{-1})	$0,25 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,02$
Mg (mg L^{-1})	$0,37 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,03$	$0,64 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,04$
Na (mg L^{-1})	$6,27 \pm 0,02$	$5,85 \pm 0,01$	$7,61 \pm 0,02$	$6,89 \pm 0,02$	$6,68 \pm 0,02$
K (mg L^{-1})	$0,89 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,01$
RAS	11,3	7,20	10,8	10,5	10,4
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$7,10 \pm 0,10$	$5,80 \pm 0,30$	$5,10 \pm 0,60$	$6,00 \pm 0,70$	$6,20 \pm 0,40$
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$1,77 \pm 0,05$	$2,13 \pm 0,04$	$2,27 \pm 0,07$	$2,17 \pm 0,08$	$4,81 \pm 0,07$

Com base nos resultados obtidos, com índice pluviométrico quinzenal anterior as coletas acumulado de 0,0 mm, podemos observar que neste intervalo, na maioria dos pontos houve decréscimo das espécies Cu^{2+} e Zn^{2+} dissolvidas na água, com exceção do ponto P, onde houve um acréscimo de cobre e no ponto P5 um acréscimo de zinco.

Na Figura 36, observou-se que não houve uma mudança significativa nos valores da CE e STD entre o início do período chuvoso (Nov/07) e o período chuvoso (Fev/08).

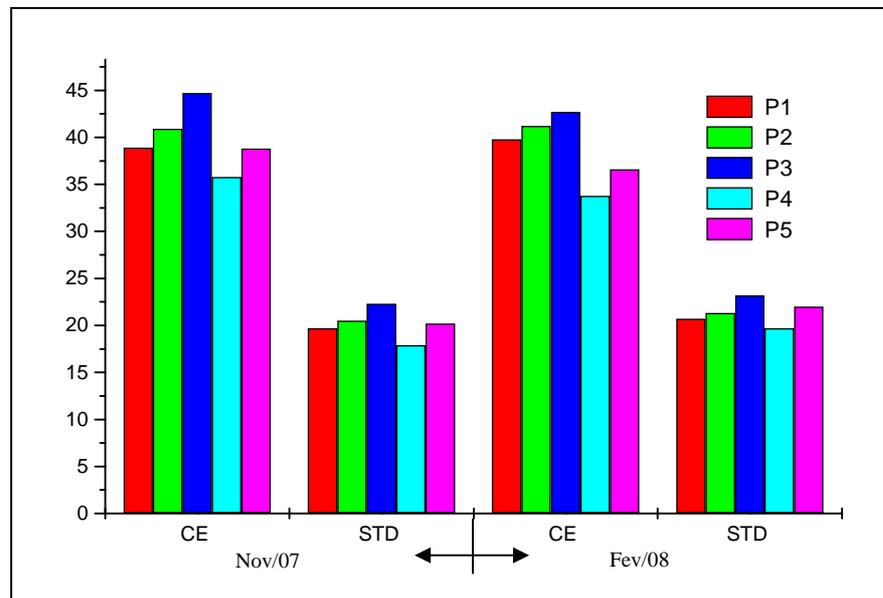


Figura 36. Variação da CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e STD (ppm) sistema Água Fria.

Na Figura 37, observou-se uma diminuição significativa do pH, o início do período chuvoso (Nov/07) apresentou valores superiores comparados com o período chuvoso (Fev/08).

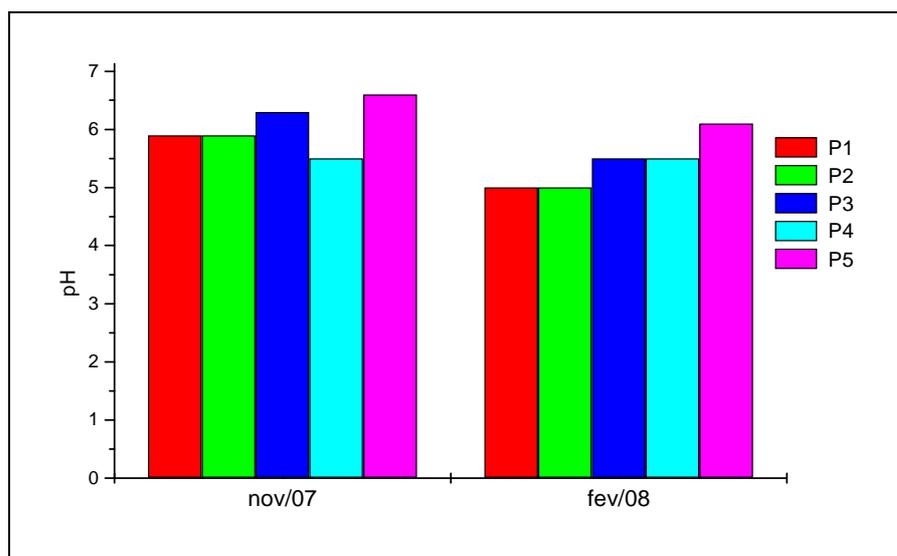


Figura 37. Variação de pH no sistema Água Fria.

A figura 38 mostra o comportamento das espécies de Ca, Mg, Na e K na estação chuvosa. Observa-se que as maiores concentrações destas espécies em água, foram encontradas no ponto P3, na barragem Água Fria I.

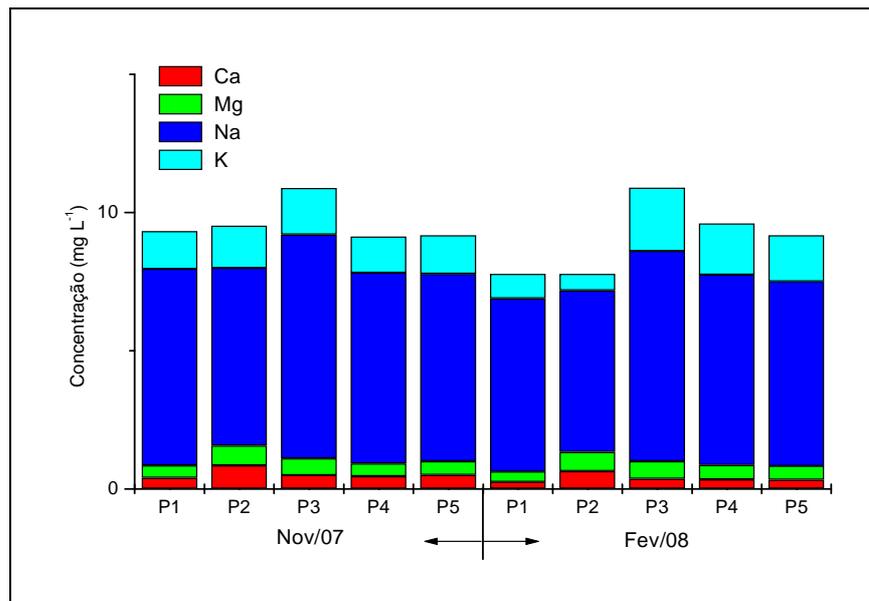


Figura 38. Comportamento das espécies Ca, Mg, Na e K no sistema Água Fria.

A razão de absorção de sódio está representada na Figura 39, onde podemos observar que não houve variação significativa na estação chuvosa 2007/2008.

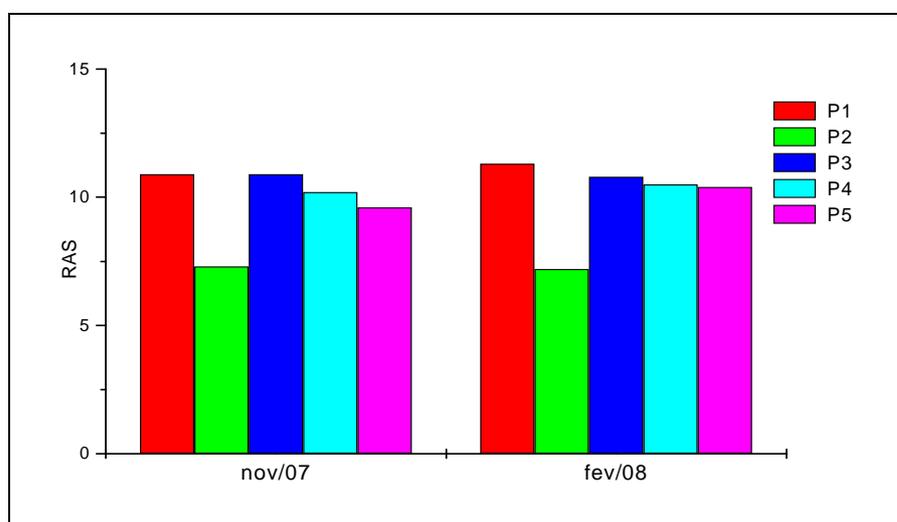


Figura 39. Variação do RAS (razão de absorção de sódio) no sistema Água Fria.

Para a represa de Anagé, os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes às determinações para as amostras de água, dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , da condutividade elétrica, as medidas de pH, sólidos totais dissolvidos, razão de absorção de sódio, estão representados na Quadro 9.

Quadro 9. Concentração de metais nas amostras de água em mg L^{-1} e medidas de pH e condutividade elétrica das águas do Sistema Anagé, coletadas em fevereiro de 2008.

Parâmetros	Pontos Amostrados			
	A1	A2	A3	A4
pH	7,00	7,90	7,50	7,60
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	316,4	1611	361,4	1141
STD (ppm)	141	697	166	481
Ca (mg L^{-1})	12,24 \pm 0,05	85,1 \pm 1,00	13,9 \pm 0,10	86,7 \pm 1,20
Mg (mg L^{-1})	15,4 \pm 0,4	107 \pm 1,0	16,8 \pm 0,5	57,8 \pm 0,1
Na (mg L^{-1})	65,2 \pm 0,2	250 \pm 1,0	70,2 \pm 0,2	228 \pm 1,0
K (mg L^{-1})	5,90 \pm 0,20	20,0 \pm 0,3	4,10 \pm 0,20	4,50 \pm 0,30
RAS	17,6	25,5	17,9	26,8
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,60 \pm 0,70	2,60 \pm 0,30	0,16 \pm 0,05	0,43 \pm 0,70
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	16,0 \pm 4,0	33,1 \pm 1,0	31,0 \pm 0,8	25,4 \pm 5,0

Com base nos resultados obtidos, com índice pluviométrico quinzenal anterior as coletas acumulado de 97 mm, podemos observar que neste intervalo com a continuidade do período chuvoso com as sucessões de estações secas e chuvosas correspondem para as águas do sistema Anagé a alternância de concentração e diluição das espécies químicas, como é mostrado no Quadro 9. No período seco, o sistema apresenta poucos volumes de água, ou seja, pouca diluição, enquanto no período chuvoso, o complexo apresenta seu maior volume de água, provocando assim, a diluição das espécies dissolvidas.

Podemos observar que houve um decréscimo nos valores de pH variando entre 7,0 a 7,9; os pontos A1 e A3 apresentam valores de condutividade bastante próximos, em média de $340 \mu\text{S cm}^{-1}$, compatível ao período anterior, no ponto A2 o valor da CE e STD foram bastante discrepantes comparados aos outros pontos e ao período anterior, devido a este estar praticamente seco, no ponto A4 não houve mudança significativa nos valores da CE e STD. A Figura 40 mostra a variação da CE e do STD no sistema Anagé, na estação chuvosa 2007/2008.

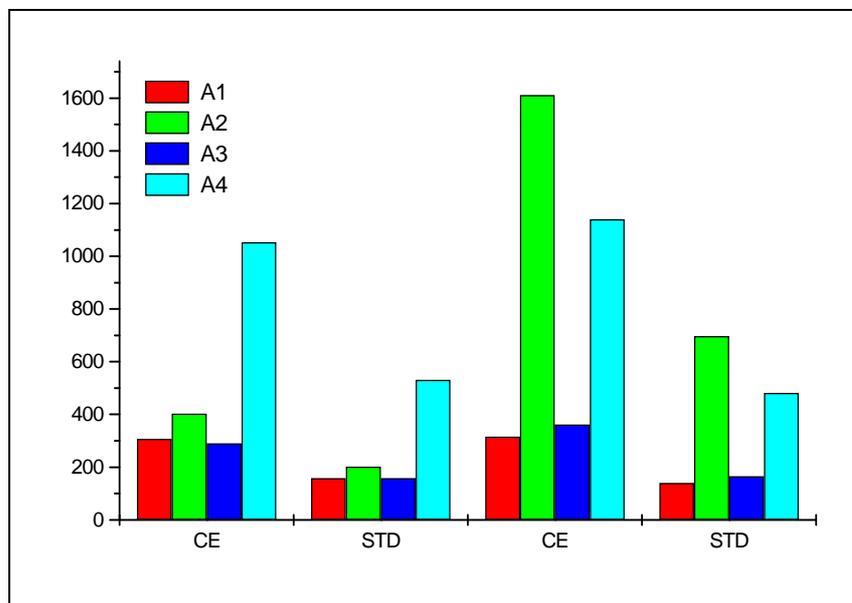


Figura 40. Variação da CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) e STD (ppm) no sistema Anagé.

Os altos valores da condutividade elétrica na represa de Anagé são explicados, devido à represa localizar-se numa região semi-árida. Nestas regiões os solos costumam ser mais férteis porque o intemperismo tanto de rochas quanto de solos é muito menos intenso. Por esta razão, as águas das áreas sobre material geológico cristalino têm teores de sais (medidos em termos de condutividade elétrica) mais altos.

Na Figura 4 ilustra a variação de pH nos pontos do sistema Anagé, onde observou-se que o maior valor de pH foi encontrado no ponto A4, em dezembro de 2007 e no ponto A2 em fevereiro de 2008, devido ao ponto A2 ser um rio intermitente e nesta coleta encontrava-se quase que totalmente seco.

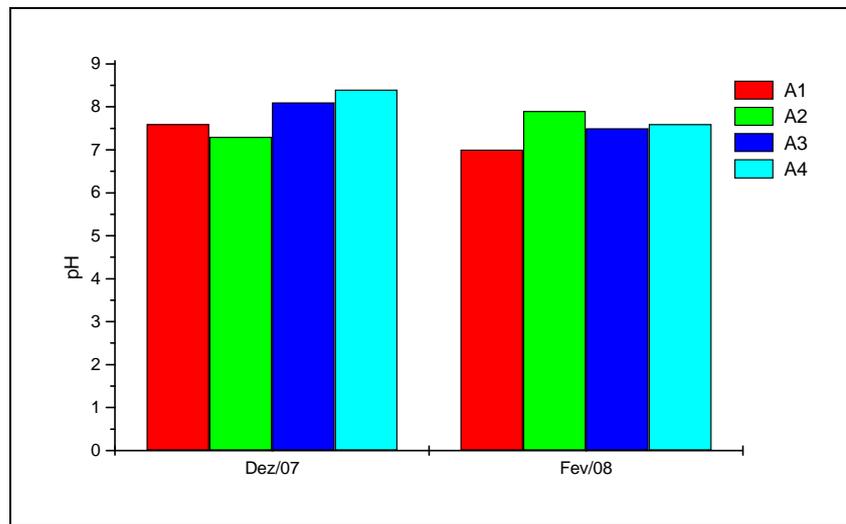


Figura 41. Variação de pH no sistema Anagé.

Na Figura 42, é ilustrado o comportamento das espécies majoritárias em água, onde se observa os maiores valores das espécies Ca, Mg, Na e K no ponto A4 no mês de dezembro de 2007 e no ponto A2 no mês de fevereiro de 2008.

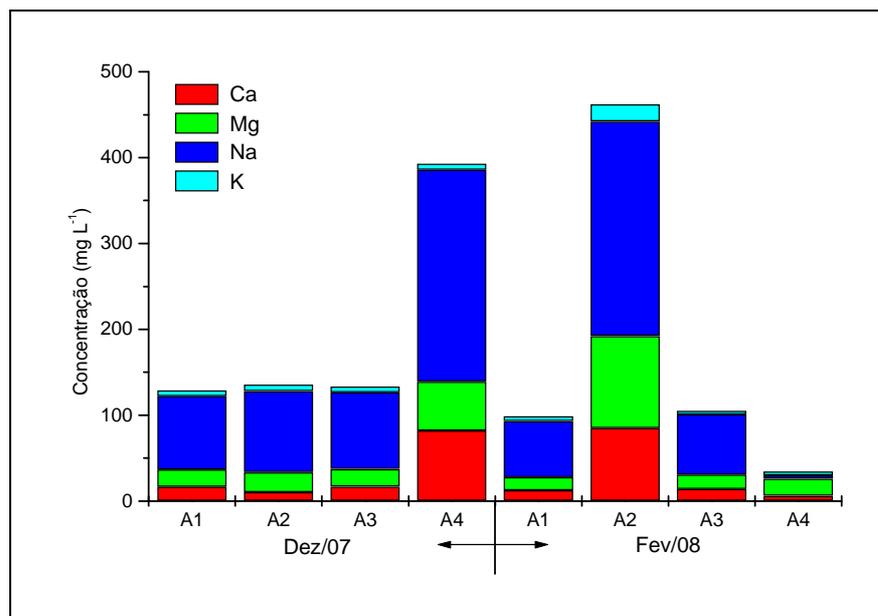


Figura 42. Comportamento das espécies Ca, Mg, Na e K no sistema Anagé.

Na Figura 43, ilustra a variação do RAS no sistema Anagé, onde se observou maior valor no ponto A4 (dezembro de 2007) e no ponto A2 (fevereiro de 2008).

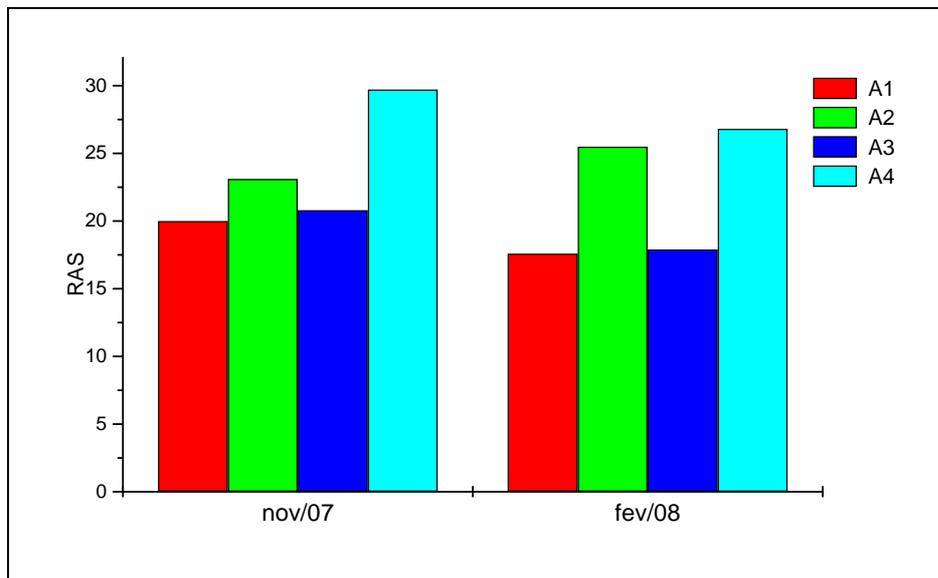


Figura 43. Variação do RAS (razão de absorção de sódio) no sistema Anagé.

Devido ao intemperismo ser incipiente, a alta evaporação muitas vezes faz com que haja ascensão de água subsuperficial por um processo chamado capilaridade. Esta água é rica em sais e, quando evapora deixa o excesso de sal na superfície dos solos. Quando se irrigam as culturas com água de alta salinidade, ou seja, com altos valores de RAS, a evaporação seguida de precipitação dos sais no solo causa salinização. Além dos efeitos deletérios para as espécies vegetais e humanas, o excesso de sais pode comprometer também a estrutura dos solos, por causar dispersão de argilas e colóides.

4.2. VARIACÃO DA CONCENTRAÇÃO Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ NO SEDIMENTO E DE Cu^{2+} e Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} NAS FASES TROCÁVEL, LIGADOS A ÓXIDOS DE Fe e Mn, LIGADOS A MATÉRIA ORGÂNICA E PSEUDOTOTAL.

Para avaliarmos a concentração das espécies de metais traço no sedimento dos sistemas Água Fria e Anagé, as amostras de sedimento foram submetidas à extração química seqüencial, onde cada fase extraída reflete uma forma específica de associação metal/sedimento, nesse estudo foram realizadas as extrações de acordo com o Protocolo BCR modificado.

As fases obtidas durante o processo de extração podem ser descritas como um protocolo de procedimento operacional usando diferentes reagentes, a fim de separar o metal associado com diferentes frações do sedimento. No primeiro passo, utiliza-se ácido acético (CH_3COOH) como o solvente, obtendo-se a fração trocável do metal, solúvel em água ou em ácidos fracos, adsorvido ou co-precipitado com carbonatos.

Na segunda etapa, os metais vinculados a óxidos de ferro e manganês que podem apresentar papel importante na retenção de metais, são extraídos com uma solução de cloridrato de hidroxilamina acidificada. Na terceira etapa, a fração do metal vinculado à matéria orgânica ou aos sulfetos é extraída com uma solução de acetato de amônio, após tratamento com peróxido de hidrogênio.

A última etapa do procedimento BCR consiste em tratar toda a amostra restante com uma mistura ácida de Água Régia (HCl p.a. + HNO_3 p.a na proporção de 3:1 v/v). Nessa fração estão presentes os minerais que retêm os metais-traço dentro de sua estrutura cristalina (óxidos fortemente cristalinos e alguns silicatos) sendo considerado um controle de qualidade vital para o protocolo BCR. Esses metais (lixiviados) provavelmente não são facilmente desprendidos sob condições ambientais normais.

Os quadros a seguir, apresentam os valores determinados para Cu, Zn, Cd, e Pb nas três frações e também os teores pseudo-totais (lixiviados), de cada ponto de amostragem de sedimento, coletadas em setembro e dezembro de 2006, março, junho, setembro e novembro de 2007, fevereiro de 2008 respectivamente.

Quadro 10. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em setembro de 2006.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM	
		P3	P5
Cu	CH ₃ COOH	13,61 ± 1,80	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	83,30 ± 6,85	51,75 ± 3,73
Zn	CH ₃ COOH	61,1 ± 16,6	30,95 ± 1,42
	NH ₂ OH.HCl	47,53 ± 2,43	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	24,12 ± 0,90	31,10 ± 0,79
	Água Regia	346,2 ± 15,6	187,2 ± 15,1
Cd	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 11. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em dezembro de 2006.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM	
		P3	P5
Cu	CH ₃ COOH	*	0,80 ± 0,13
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	88,93 ± 5,50	78,38 ± 2,53
Zn	CH ₃ COOH	58,15 ± 6,48	*
	NH ₂ OH.HCl	109,7 ± 3,4	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	22,75 ± 0,48	39,50 ± 1,30
	Água Regia	483,6 ± 3,6	250,5 ± 12,9
Cd	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 12. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em março de 2007.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM	
		P3	P5
Cu	CH ₃ COOH	0,77 ± 0,13	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	114,4 ± 8,4	94,93 ± 1,97
Zn	CH ₃ COOH	7,43 ± 2,57	*
	NH ₂ OH.HCl	134,2 ± 12,5	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	24,55 ± 1,04	19,19 ± 1,55
	Água Regia	555,7 ± 40,2	246,2 ± 2,2
Cd	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 13. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em junho de 2007.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM	
		P3	P5
Cu	CH ₃ COOH	*	4,23 ± 0,14
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	71,52 ± 2,47	94,45 ± 2,85
Zn	CH ₃ COOH	59,92 ± 7,62	*
	NH ₂ OH.HCl	66,30 ± 6,75	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	80,24 ± 1,76	53,50 ± 3,77
	Água Regia	469,5 ± 5,5	294,8 ± 13,3
Cd	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 14. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em setembro de 2007.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM	
		P3	P5
Cu	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	119,0 ± 5,5	111,4 ± 4,3
Zn	CH ₃ COOH	78,30 ± 2,07	*
	NH ₂ OH.HCl	95,37 ± 4,76	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	74,60 ± 1,72	42,29 ± 0,46
	Água Regia	420,6 ± 16,1	187,1 ± 7,0
Cd	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*
	Água Regia	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 15. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em novembro de 2007.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM				
		P1	P2	P3	P4	P5
Cu	CH ₃ COOH	*	*	118,1 ± 4,0	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	146,7 ± 10,1	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	91,73 ± 2,05	*	*
	Água Regia	110,3 ± 4,4	93,77 ± 6,4	148,62 ± 4,3	109,9 ± 6,0	93,12 ± 5,4
Zn	CH ₃ COOH	*	*	113,6 ± 19,1	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	151,4 ± 15,9	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	74,40 ± 4,52	48,88 ± 8,19	365,7 ± 11,9
	Água Regia	126,4 ± 1,9	86,73 ± 2,40	489,2 ± 8,7	68,83 ± 1,17	136,7 ± 9,2
Cd	CH ₃ COOH	*	*	*	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	*	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	*	*	*
	Água Regia	*	*	*	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*	*	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	*	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	*	*	*
	Água Regia	*	*	*	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 16. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Anagé, coletadas em novembro de 2007.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM			
		A1	A2	A3	A4
Cu	CH ₃ COOH	52,47 ± 8,17	21,82 ± 1,52	43,30 ± 3,04	26,90 ± 4,45
	NH ₂ OH.HCl	46,22 ± 8,17	35,77 ± 3,78	51,45 ± 2,90	37,07 ± 3,92
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	74,88 ± 9,06	53,07 ± 3,87	59,98 ± 2,76	60,47 ± 2,59
	Água Regia	210,6 ± 12,2	225,3 ± 4,0	101,1 ± 5,7	262,2 ± 11,1
Zn	CH ₃ COOH	129,1 ± 25,7	50,17 ± 18,38	84,92 ± 3,87	38,94 ± 9,16
	NH ₂ OH.HCl	172,1 ± 43,2	34,82 ± 2,23	53,60 ± 3,89	62,40 ± 23,69
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	114,8 ± 4,8	26,15 ± 2,30	58,50 ± 9,61	28,35 ± 6,03
	Água Regia	349,4 ± 18,8	378,8 ± 11,7	312,4 ± 16,7	510,4 ± 14,5
Cd	CH ₃ COOH	*	*	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	*	*
	Água Regia	*	*	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	*	*
	Água Regia	*	*	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 17. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Água Fria, coletadas em fevereiro de 2008.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM				
		P1	P2	P3	P4	P5
Cu	CH ₃ COOH	*	*	*	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	*	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	*	*	*
	Água Regia	114,6 ± 5,5	119,8 ± 1,8	42,52 ± 6,11	32,92 ± 1,46	72,53 ± 3,14
Zn	CH ₃ COOH	*	*	59,67 ± 4,54	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	124,1 ± 23,2	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	176,5 ± 11,7	135,1 ± 19,4	150,7 ± 8,8	132,9 ± 11,5	240,5 ± 14,0
	Água Regia	433,1 ± 26,7	270,2 ± 3,4	509,5 ± 43,4	482,2 ± 25,2	556,6 ± 36,7
Cd	CH ₃ COOH	*	*	*	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	*	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	*	*	*
	Água Regia	*	*	*	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	*	*	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	*	*	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	*	*	*	*
	Água Regia	*	*	*	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

Quadro 18. Concentração dos elementos Cu, Zn, Cd e Pb em mg L⁻¹ em amostras de sedimento do sistema Anagé, coletadas em fevereiro de 2008.

METAL	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	PONTOS DE AMOSTRAGEM			
		A1	A2	A3	A4
Cu	CH ₃ COOH	*	-	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	-	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	-	*	*
	Água Regia	305,9 ± 5,8	-	48,15 ± 3,47	259,4 ± 0,7
Zn	CH ₃ COOH	*	-	*	*
	NH ₂ OH.HCl	66,15 ± 3,50	-	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	55,60 ± 2,75	-	*	*
	Água Regia	1627 ± 118	-	868,9 ± 8,3	1667 ± 34,5
Cd	CH ₃ COOH	*	-	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	-	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	-	*	*
	Água Regia	*	-	*	*
Pb	CH ₃ COOH	*	-	*	*
	NH ₂ OH.HCl	*	-	*	*
	H ₂ O ₂ / NH ₄ OAc	*	-	*	*
	Água Regia	*	-	*	*

(*) Abaixo do limite de detecção no FAAS.

(-) Não houve coleta neste ponto.

4.2.1. METAIS TROCÁVEIS

A quantificação dos metais trocáveis se torna útil por indicar a disponibilidade desses elementos ao ambiente. Os metais nesta forma são liberados para o meio aquático com maior facilidade e, em geral, estão presentes quando há contribuições de fontes externas tais como solo proveniente de erosão, despejo de efluentes urbanos, alterações do pH da coluna d'água, principalmente quando há acidificação por precipitação (chuvas ácidas) ou efluentes industriais.

Devido à importância ambiental das frações que poderiam estar mais facilmente disponíveis na fase líquida e em equilíbrio com a coluna d'água, foram realizadas extrações dos metais disponíveis nas amostras de sedimento coletados nos sistemas Água Fria e Anagé. As percentagens dos metais trocáveis (fração 1) no sedimento em relação aos teores lixiviados (fração 4), de acordo com a equação abaixo:

$$\% \text{ trocavel} = \frac{\text{fração trocavel}}{\text{fração lixiviada}} * 100$$

No Quadro 19 são apresentadas as percentagens de metais trocáveis em amostras de sedimento nos sistemas Água Fria e Anagé.

Quadro 19. Percentagem dos metais trocáveis em água nas amostras de sedimento coletadas nos sistemas Água Fria e Anagé.

Período de Coleta	Pontos	Cu(%)	Zn (%)	Cd(%)	Pb (%)
Set/06	P3	16,3	17,6	ND	ND
	P5	ND	16,5	ND	ND
Dez/06	P3	ND	12,0	ND	ND
	P5	1,0	ND	ND	ND
Mar/07	P3	0,7	1,3	ND	ND
	P5	ND	ND	ND	ND
Jun/07	P3	ND	12,8	ND	ND
	P5	4,5	ND	ND	ND
Set/07	P3	79,5	23,2	ND	ND
	P5	ND	ND	ND	ND
Nov/07	P1	ND	ND	ND	ND
	P2	ND	ND	ND	ND
	P3	ND	79,5	ND	ND
	P4	ND	ND	ND	ND
	P5	ND	ND	ND	ND
	A1	24,9	36,9	ND	ND
	A2	9,7	13,2	ND	ND
	A3	42,8	27,2	ND	ND
Fev/08	A4	10,5	7,6	ND	ND
	P1	ND	ND	ND	ND
	P2	ND	ND	ND	ND
	P3	ND	11,7	ND	ND
	P4	ND	ND	ND	ND
	P5	ND	ND	ND	ND
	A1	ND	ND	ND	ND
	A2	ND	ND	ND	ND
A3	ND	ND	ND	ND	
A4	ND	ND	ND	ND	

* (ND) Não Disponível.

5. CONCLUSÕES

A técnica de pré-concentração possibilitou a detecção de baixos níveis de cobre e zinco contidos em amostras de água, a espuma de poliuretano enriquecida com dietilditiocarbamato mostrou-se eficiente para retenção destas espécies. Os melhores resultados foram obtidos para uma vazão de amostra de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, utilizando 50 mL de tampão acetato de amônio pH 6,7 para 450 mL de amostra de água.

O cobre é o elemento encontrado em maior concentração nas águas do sistema Água Fria, podendo ser atribuído a aplicação de fungicida na cultura do café na região. Para o sistema Anagé, a alta concentração de zinco foi logo no início da estação chuvosa devido à lixiviação do solo, após longo período seco.

As concentrações de todos os metais majoritários Ca, Mg, Na e K são superiores no sistema Anagé, pois está localizado numa região semi-árida, com regimes de chuvas distintos, o início da estação chuvosa é o período onde se observa maior concentração dessas espécies.

Para a utilização das águas do sistema Anagé para irrigação, por apresentarem altos valores de RAS, deverá ser estudado o manejo que realizem drenagem adequada, lixiviar o excesso de sais, usarem culturas tolerantes e empregar métodos de irrigação próprios às condições de salinidade do solo e da água.

Os sedimentos coletados mostraram-se importantes compartimentos acumuladores de metais traço Cu e Zn. As condições ambientais favorecem a ocorrência dessas espécies associadas a diversas formas, as concentrações de Cd e Pb estavam abaixo do limite de detecção do método.

A extração seqüencial de metais (Protocolo BCR) foi uma ferramenta útil para avaliar os efeitos das mudanças do meio com os quatro tipos de extratores, para a disponibilização dos metais traço ligados a diferentes frações do sedimento.

As concentrações de metais disponíveis no sedimento do sistema Água Fria estão entre àquelas estabelecidas pela CETESB 2005, através do TEL e PEL, parâmetro a proteção da vida aquática, indicando que não há contaminação dos sedimentos pelos metais estudados.

BIBLIOGRAFIA

1. SUASSUNA, J. **As principais represas públicas do Nordeste brasileiro**. Fundação Joaquim Nabuco, Recife, 1999. Disponível em: < www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/js120299.doc>. Acesso em: 15/05/2008.
2. ZAMBETTA, P.M.A. **Espécies químicas inorgânicas (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn) no sedimento e nos sólidos em suspensão do rio Corumbataí, SP**. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agrossistemas). ESALQ, Piracicaba, 74p. 2006.
3. REBOUÇAS, A.C. Água na região Nordeste: desperdício e escassez. *Estudos Avançados*, vol.11, n.29, p. 127-154. 1997.
4. TUNDISI, J.G.; MATSUMURA, T.M.; O. ROCHA. Theoretical basis for reservoir management. In: TUNDISI, J.G.; STRASKARA, M. (ed.). **Theoretical reservoir ecology and its applications**: International Institute of Ecology, Brazilian Academy of Sciences and Backhuys Publishers, p.505-528. 1999.
5. SANTOS, J. S. **Retenção de Metais nos Sedimentos de Reservatórios Hídricos da Bacia do Rio Gavião no Sudoeste da Bahia**. São Paulo, Instituto de Química – USP, Tese de Doutorado. 2001.
6. TRIMER, R. (Ed.) **Introdução a engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 305p. 2004.
7. REBOUÇAS, A.C. Água doce no mundo e no Brasil. In: REBOUÇAS, A.C.; BRAGA, B. & TUNDISI, J. G. (Coordenadores). **Águas Doces no Brasil Capital Ecológico, Uso e Conservação**, São Paulo: Escrituras editora. 1999.
8. LEMES, M. J. de L; **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo, São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de Tecnologia Nuclear)- Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares, USP, São Paulo, 248p. 2001.
9. NEGREIROS, S. **O impacto do meio ambiente nos negócios**. *Saneamento Ambiental*, 45, Ano VII, maio/junho. 1997.
10. NUREMBERG, H.W. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Analytica Chimica Acta*, 164, 1–21, 1984.
11. FORSTNER, U. Contaminated sediments. *Lecture Notes in Earth Science*, Berlin: Springer-Verlag, vol. 21, 1990.
12. HARTE, J., Holdren, C., Schneider, R., Shirley, C. **Toxics A to Z, A Guide to Everyday Pollution Hazards**, Oxford: University of California Press, 1991.
13. ALLOWAY, B. J., **Heavy metals in soil**, Glasgow: Chapman & Hall, 339p. 1990.

-
14. ESTEVES, F. A.; **Fundamentos de Limnologia**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciências. 602p. 1998.
15. MARTIN, R.B.; SIGEL, H. Bioinorganic chemistry of metal ion toxicity. In: SIGEL, H., **Metal ions biological systems**. New York, Ed. Marcel Dekker, V. 18, p.21-65. 1980.
16. CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, cap.5, p.89-117. 2001.
17. STEVENSON, F.J.; ARDAKANI, M.S. Organic matter reactions involving micronutrients in soil. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrientes in agriculture**. Madison: Science Society of America, chap. 5, p.79-114. 1979.
18. BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2^o edição, Editora Bookman, 622p. 2002.
19. TAVARES, T.M. & CARVALHO, F.M.. Avaliação de Exposição de populações Humanas a Metais Pesados no Ambientes: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, 15, 2, p.147-155. 1992.
20. JACKSON, J. Heavy metals and other inorganic toxic substances. In: **Guidelines of Lake Management**. Japan: Ed. MATSUI. p.65-80. 1991.
21. ALLOWAY, B.J. & AYRES, D.C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**, 2.ed., New York: Ed. Chapman & Hall. 1997.
22. PETIT, M.D.; RUCANDIO, M.I., Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment samples, **Analytica Chimica Acta**, 401, 283. 1999.
23. GARCÍA, I.L.; MERLOS M.S.; CÓRDOBA, M.H., Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling, **Spectrochimica Acta**, Part B 52, 2085. 1997.
24. FANG, T.H.; HONG, E. Mechanism influencing the spatial distribution of trace metal in sediments of the south-western Taiwan, **Marine Pollution Bulletin**, 38, 1026. 1999.
25. SOLOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**, Berlin: Springer-Verlang, 349p. 1984.
26. FALCIANI, R.; NOVARO, E.; MARCHESINI, M.; GUCCIARDI, M. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 15, 561, 2000.
27. KRAMER, J.R.; ALLEN, H.E.; **Metal speciation: theory, analysis and application**, Michigan: Lewis Publishers, 1991.

-
28. MUDROCH, A. & MACKNIGHT, S.D.. **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling**, 2.ed. Michigan: Lewis Publishers, 236 p. 1994.
29. NOME, R.A.; MENDIGUCHÍA-MARTÍNEZ, C.; NOME, F.; FIEDLER, H.D. Theoretical framework for the distribution of trace metals among the operationally defined speciation phases of a sediment, **Environmental Toxicology Chemistry**, 20, 693. 2001.
30. LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M.B.O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F.D.; BERMEJO-BARRERA, P. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier, **Química Nova**, 24, p.734. 2001.
31. WETZEL, R. G. **Limnology**. 2.ed. Chicago: Sauders College Publishing. 1983.
32. LIU, W.; WANG, W.; WEN, X.; TANG, H. The application of preliminary sediment quality criteria to metal contamination in the Le An River. **Environmental Pollution**, 105, p.355-366. 1999.
33. STUMM, W.; J.J. MORGAN. **Aquatic Chemistry**. New York: Willey & Sons, 1022p. 1996.
34. MARIANI, C.F. **Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento**. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de Ecologia de Ecossistemas Aquáticos e Terrestres) - Instituto de Biociências, São Paulo, USP, 123p. 2006.
35. NASCIMENTO, R.L.D. **Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP**. Tese de Doutorado – Instituto de Química, São Carlos, UFSCar, 142p. 2003.
36. ____ CETESB - Companhia de Saneamento Básico e Ambiental, **Relatório da qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo–2004**. São Paulo: CETESB. 273p. 2004.
37. 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, **Química Nova**, 26, 812. 2003.
38. CHAPMAN, P.M.; ALLEN, H.E.; GODTFREDSSEN, K.; ZGRAGGEN, M.N. Evaluation of bioaccumulation factors in regulating metals. **Environmental Science & Technology/News**, v.30, p.448-452, 1996.
39. SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo, cap.3.2, p. 154-172. 1996.
40. FERGUNSSON, J.E. **The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects**. New York: Pergamon Press, 614p. 1990.
41. DREW, D.; **Processos interativos homem-meio ambiente**, 3.ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1994.

-
42. MACÊDO, J.A.B de, **Águas & Águas**, 2.ed., Belo Horizonte: CRQ-MG. 2004.
43. SILVA, R.H.da, SILVA, E.B. da, **Química Geral**, São Paulo: Ed. Harba, 577p. 1992.
44. FENZZ, N. **Introdução à Hidrogeoquímica**. Belém, 189p. 1986.
45. AUDRY, P., SUASSUNA, J. **A Salinidade das Águas Disponíveis para a Pequena Irrigação no Sertão Nordeste**. Recife: CNPQ, 1995.
46. PHYLLIS, E. B., JAMES, E. G. **Chemistry, an Environmental Perspective**, New Jersey: Prentice-Hall, p. 356-377. 1994.
47. VAN LOON, J. C. **Chemical Analysis of Inorganic Constituents of Water**. Boca Raton: CRC Press, 247p. 1985.
48. LAVEE, H.; IMESON, A. C.; SARAH, P. **Land Degradation & Development**. p.407-422. 1991.
49. BAKER, D.E. SENFT, J.P. Copper. In: ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in soils**. 2.ed. New York: John Wiley, p.179-202. 1995.
50. LOPES, A.S.; ABREU, C.A.; SANTOS, G.C.G. Micronutrients. In: NEVES, J.C.L.; DIAS, L.E.; BARROS, N.F.; CANTARUTTI, R.B.; NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H. (Coord.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Visçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006.
51. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 331p. 2001.
52. VAZ, A.J.; LIMA, I.V.D. Imunotoxicologia dos metais. In: AZEVEDO, F.A.D.; CHASIN, A.A.D.M. (Ed.) **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Ateneu, p. 399-414. 2003.
53. ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2.ed. London: Blackie Academic, 368p. 1995.
54. SOUZA, E.C.A.; FERREIRA, M.E. Zinco no solo. In: Simpósio sobre micronutrientes na agricultura, 1988, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: UNESP, p.279-319. 1988.
55. RAIJ, B. van. **Manejo da fertilidade do solo**. Piracicaba: POTAFOS, 343p. 1991.
56. LINDSAY, W.L. Inorganic phase equilibria of micronutrients in soil. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrientes in agriculture**. Madison: Science Society of America, chap.3, p.41-57. 1979.
57. ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1993.
58. SCHUMAN, L.M. Organic waste amendmets effect on zinc fractions of two soils. **Jornal of Environmental Quality**, Madison, v.28, p.1442-1447, 1999.

-
59. MAHAN, B.H. **Química: um curso universitário**. 4.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 406p. 1995.
60. SALGADO, P. E. T. Metais em alimentos. In: OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo, cap.5.2, p.443-460. 1996.
61. TREVORS, J. T.; STRATDON, G. W. & GADD, G. M. Cadmium transport, resistance, and toxicity in bacteria, algae, and fungi. **Canadian Journal Microbiology**, 32: 447-460, 1986.
62. OHLWEILER, O.A. **Química Inorgânica**, São Paulo: EDUSPp.298-310. 1972.
63. MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment**, Springer-Verlag, 268p. 1984.
64. _____ FATMA, Fundação de Amparo à Tecnologia do Meio Ambiente. **Presença de metais pesados de Babitonga**. Santa Catarina: FATMA, p.47-53. 1981.
65. KOLEVA B.D.; BENKHEDDA, K.; IVANOVA, E.; ADAMS, F. Determination of trace elements in natural waters by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry after flow injection preconcentration in a knotted reactor. **Talanta**, 71 p.44–50. 2007.
66. dos REIS, B. F.; MIRANDA, C.E.S.; BACCAN, N. Preconcentration by Liquid Phase Extraction in Flow Analysis Systems with Spectrometric Detection. **Química Nova**, 19(6), 623-635, 1996.
67. LANÇAS, F.M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**, São Carlos: RiMa, 96p. 2004.
68. CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, 25 (5), 748-752. 2002.
69. BARRIONUEVO, W.R.; LANÇAS, F.M. Extração em fase sólida (SPE) e micro extração em fase sólida (SMPE) de piretróides em água. **Química Nova**, 24, nº2, p-172-175, 2001.
70. LANÇAS, F.M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**, Química e Derivados, 2004. Disponível em:
<<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd431/cromatografia1.htm>>. Acesso em: 12/03/08.
71. QUEIROZ, S.C.N.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, 24, nº1, p.68-76. 2001.
72. FARIA, L.J.S. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e Validação de Metodologia**.

Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 79p. 2004.

73. FERREIRA, E.M.M. **Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto**. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, PUC, Rio de Janeiro, 103 p. 2003.

74 . EL-SHAHAT, M.F.; MOAWED, E.A.; FARAG, A.B. Chemical enrichment and separation of uranyl ions in aqueous media using novel polyurethane foam chemically grafted with different basic dyestuff sorbentes. **Talanta**, 71. p.236-241. 2007.

75. VIEIRA, G.H.S. **Salinização de solos em áreas com irrigação por superfície**. Disponível em: <<http://www.angelfire.com/nb/irrigation/textos/saliniza.htm>>. Acesso em 03/05/08.

76. BERNARDO, S. **Manual de Irrigação**. 6.ed. Viçosa: UFV Imprensa Universitária. 657p. 1995.

77. BATISTA, M. de J., **Manual de Irrigação - Guia Rural- Água**. São Paulo, 170p. 1991.

78. SUASSUNA, J., **O processo de salinização das águas superficiais e subterrâneas no Nordeste Brasileiro**. Fundação Joaquim Nabuco. Disponível em: <<http://www.fundaj.gov.br/docs/tropico/desat/orig2.html>>. Acesso em: 15/04/2008.

79. LIMA, L. A., **Efeitos de sais no solo e na planta**. Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola – Manejo e Controle da Salinidade na Agricultura Irrigada, Campina Grande: UFPB, pg.113-133. 1997.

80. FALCIANI, R.; NOVARO, E.; MARCHESINI M.; GUCCIARDI, M. Multi-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 15(5), p.561-565. 2000.

81. PARK, C.J.; CHO, K.H.; SUH, J.K.; HAN, M.S. Determination of cadmium in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry with correction of tin isobaric interference using mass bias equations, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 15(5), p. 567-570. 2000.

82. SLEJKOVEC, Z.; BYRNE, A.R.; SMODIS, B.; ROSSBACH, M.; Preliminary studies on arsenic species in some environmental samples. Fresenius, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 354, p. 592-595. 1996.

83. CANDELARIA, L.M.; CHANG, A.C.; AMRHEIN, C. Measuring cadmium ion activities in sludge-amended soil. **Soil Science**, v. 159, p.162-175, 1995.

84. MEGUELLATI, N.; ROBBE, D.; MARCHANDISE P.; ASTRUCC, M. **Proceedings of the International Conference On Heavy Metals in the Environment**, Heidelberg, 1090 p. 1983.

-
85. TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, 51, 844. 1979.
86. FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T.W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Berlin: Springer-Verlag, 486p. 1983.
87. MOSSOP K.F.; DAVIDSON C.M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, 1, 12. p.111-118. 2002.
88. GIACOMELLI, M.B.O.; LIMA, M.C.; DIAS, L.F.; WELZ, B.; CURTIUS, A.J.; Fractionation of Cd and Pb in BCR No. 601 sediment reference material following the BCR protocol for sequential extraction and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry using permanent modifiers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 17, 1339–1343. 2002.
89. FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. **Journal of Environmental Monitoring**, (4), p.823-857. 2002.
90. WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3.ed., Weinheim: Wiley-VCH. p.140-142, 202-203, 492, 516. 1999.
91. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**, Rio de Janeiro: Interciências. 606p. 2000.
92. GINÉ, M.F.; **Espectrometria de Emissão Atômica Plasma Acoplado Indutivamente ICP AES**, CENA, Piracicaba, São Paulo, 143p. 1998.
93. STROBEL, H.A. HEINEMAN, W.R. **Chemical Instrumentation: a Systematic Approach**, 3.ed., New York: John Wiley & Sons, cap.10-11. 1989.
94. BOSS. C.; FREDEEN, K.; **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**, Perkin Elmer, USA. 1997.
95. BARRA DO CHOÇA. **Prefeitura Municipal de Barra do Choça**, Município. Disponível em <<http://www.barradochoca.ba.gov.br/municipio.php>>. Acesso em 03/02/2007.
96. _____. MINISTÉRIO DA INTEGRAÇÃO NACIONAL. **Ampliação do sistema de abastecimento de água dos municípios de Planalto e Barra do Choça - BAHIA**. Relatório Técnico Marco Zero, Brasília, 143p. 2005.
97. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Folha SD. 24 Salvador: Potencial dos Recursos Hídricos**: levantamento de recursos naturais. Rio de Janeiro: IBGE, 236p. 1999.

-
98. OLIVEIRA, J.T. **Evolução do uso da terra e dos solos na bacia de captação da barragem Água Fria I e II em Barra do Choça/Ba.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente, área Planejamento e Gestão Ambiental no Trópico Úmido), UESC, Ilhéus. 2006.
99. _____. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Secretaria Geral. **Projeto RADAMBRASIL:** Folha SD.24 Salvador: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 624p. 1981.
100. BRANCO, S.M.; e Colaboradores. **Hidrologia Ambiental.** São Paulo: EDUSP, p.165-208.1991.
101. ARPADJAN S.; *et al.* Sorption of arsenic, bismuth, mercury, antimony, selenium and tin on dithiocarbamate loaded polyurethane foam as a preconcentration method for their determination in water samples by simultaneous inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analyst**, v.122, p.243-246. 1997.
102. URE, A.; QUEVEUVILLER, PH.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B.; Certified reference materials for the quality control of analysis in the environment. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.** 51, 135. 1993.
103. RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; LÜCK, D.; YLI-HALLA, M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, Ph.; The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701, **BCR information reference material:** Bruxelas, Bélgica, 2001.
104. RYAN, P. C.; WALL, A. J.; HILLIER, S.; CLARK, L. Quantitative XRD and sequential chemical extraction analysis of trace metal partitioning into chlorite and smectite in marsh sediment associated with frog malformities. In Review, **Chemical Geology**, 184, p.337-357. 2002.
105. NRIAGU, J. O. & PACYNA, J. M. **Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils with Trace Metals.** Nature, p.134-139, 1988.
106. SANTOS, M. J. S. dos. **Avaliação Espacial e Temporal de Poluentes no Rio de Contas no Município de Jequié-Bahia.** 2007. 102 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica, área Química Ambiental), UESB, Jequié. 2007.
107. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 20, de 18 junho de 1986.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 28/03/2008.
108. BORGES, E.C.L.; MOZETO, A.A.; NEVES, E.F.A.; 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. **Química Nova**, 30, nº7, p. 1505-1511. 2007.



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)