

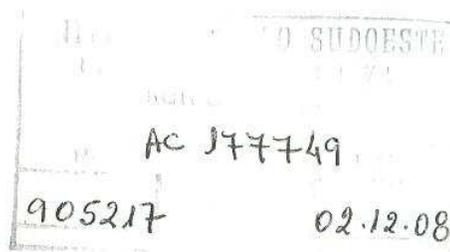


UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
MESTRADO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - QUÍMICA ANALÍTICA



JARBAS RODRIGUES DOS SANTOS

ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS PESADOS NA ÁGUA E SEDIMENTO
DO RIO VERRUGA NO MUNICÍPIO DE VITÓRIA DA CONQUISTA-BA.



JEQUIÉ – BA
SETEMBRO, 2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
MESTRADO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - QUÍMICA ANALÍTICA



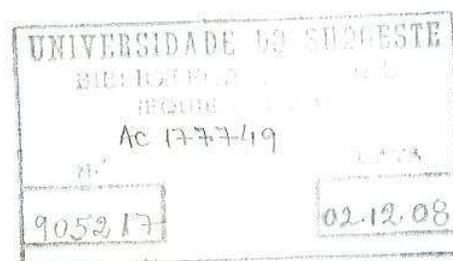
JARBAS RODRIGUES DOS SANTOS

ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS PESADOS NA ÁGUA E SEDIMENTO
DO RIO VERRUGA NO MUNICÍPIO DE VITÓRIA DA CONQUISTA-BA.

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

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus de Jequié – BA, para obtenção de título de Mestre em Química - Área de concentração: Química Analítica.

JEQUIÉ – BA
SETEMBRO, 2007



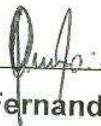
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
CAMPUS DE JEQUIÉ
MESTRADO EM QUÍMICA – ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

**ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS PESADOS NA ÁGUA E SEDIMENTO
DO RIO VERRUGA NO MUNICÍPIO DE VITÓRIA DA CONQUISTA-BA.**

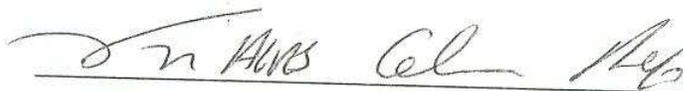
Aprovado em: 30/09/07



Profa. Maria Lúcia Pires dos Santos
Orientadora – UESB



Prof. José Fernandes de Melo Filho
UFRB



Prof. Neylor Alves Calasans Rego
UESC

JEQUIÉ – BA
SETEMBRO, 2007

Planeta Água

Água que nasce na fonte serena do mundo e que abre um profundo grotão

Água que faz inocente riacho e deságua na corrente do ribeirão

Águas escuras dos rios que levam a fertilidade ao sertão

Águas que banham aldeias e matam a sede da população

Águas que caem das pedras no véu das cascatas, ronco de trovão

E depois dormem tranqüilas no leito dos lagos, no leito dos lagos

Água dos igarapés, onde lara, mãe d' água é misteriosa canção

Água que o sol evapora, pro céu vai embora, virar nuvem de algodão

Gotas de água da chuva, alegre arco-íris sobre a plantação

Gotas de água da chuva, tão tristes, são lágrimas na inundação

Águas que movem moinhos são as mesmas água que encharcam o chão

E sempre voltam humildes pro fundo da terra, pro fundo da terra

Terra, planeta água ...

(Guilherme Arantes)

Ao meu bom Deus, que sempre ilumina
O meu caminho, entre flores e espinhos,
Estendendo sempre sua mão.

Dedico em especial à minha amada
Meyre, pelo seu amor e apoio nesta
Caminhada; E ao meu querido filho,
Giovanni, fonte da minha inspiração.

Amo vocês.

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Maria Lúcia Pires dos Santos pela confiança, orientação, tranquilidade e dedicação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Soares dos Santos pela sua paciência, ensinamentos, colaboração, amizade e co-orientação imprescindível.

Aos colegas do curso de mestrado, pela amizade, convivência e aprendizado.

Aos colegas do laboratório de Química Analítica da UESB de Vitória da Conquista, pela ajuda nas análises e amizade.

À minha mãe Nivalda (in memorem) por ter permitido a minha vida.

Ao Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química, o Prof. Dr. Valfredo Lemos, pela sua competência, dedicação a este programa e amizade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À minha família que sempre acreditou em mim.

Às secretárias da seção de Pós-Graduação, pela constante disposição em ajudar-me.

Ao professor Edvaldo do DG da UESB, pela ajuda na confecção de mapas.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta dissertação.

Muito obrigado!

Sumário

	Página
Lista de figuras.....	iii
Lista de quadros.....	v

Resumo	vi
Abstract	vii
1 – Introdução	14
1.1 Objetivos	15
2 – Revisão de literatura	
2.1 Caracterização, aspectos gerais e contaminação das águas.....	16
2.2 Caracterização e aspectos gerais dos sedimentos de rios	19
2.3 Parâmetros físico-químicos	
2.3.1 pH	21
2.3.2 Temperatura	22
2.3.3 Condutividade elétrica da água (CE) e Sólidos totais dissolvidos (STD) ...	22
2.4 Comportamento dos metais na interface sedimento-água	22
2.5 Características gerais dos metais estudados.	
2.5.1 Cádmio (Cd)	25
2.5.2 Zinco (Zn)	27
2.5.3 Chumbo (Pb)	29
2.5.4 Cobre (Cu)	31
2.5.5 Manganês (Mn).....	31
2.5.6 Níquel (Ni)	32
2.5.7 Ferro (Fe)	32
2.5.8 Cálcio (Ca)	33
2.5.9 Magnésio (Mg)	34

2.5.10 Sódio (Na)	34
2.5.11 Potássio (K)	35

3 – Materiais e métodos:

3.1 Caracterização geral da área em estudo.....	36
3.2 Procedimentos de coleta de água e sedimento.....	38
3.3 Coordenadas Geográficas dos pontos de amostragem.....	42
3.4 Metodologia analítica para análise dos metais nos sedimentos.....	45
3.4.1 Extração seqüencial	45
3.4.2 Espectrometria de absorção atômica	47
3.4.3 Procedimentos utilizado para extração dos metais no sedimento	47
3.5 Reagentes e soluções.....	49
3.6 Instrumentação.....	49
3.7 Métodos de análise Multivariada	50

4 – Resultados e discussão

4.1 Comportamento de Ca, P, Cl ⁻ e Mg no ambiente em estudo	53
4.2 Avaliação das amostras de água coletadas em out./05, abr./06 e nov./06.....	56
4.3 Análise estatística dos parâmetros estudados das amostras de água.....	62
4.4 Avaliação das amostras de sedimentos coletados no córrego Verruga.....	63

5 – Conclusões

5 – Conclusões	74
-----------------------------	-----------

6–Referências bibliográficas.....

6–Referências bibliográficas.....	75
--	-----------

Lista de figuras

Figura 1 - Distribuição da água no planeta	17
Figura 2 - Possíveis fontes naturais e antrópicas de metais nas águas.....	19
Figura 3 – Mapas geográficos de localização do município de Vitória da Conquista – Bahia	37
Figura 4 - Mapa geográfico do córrego verruga no município de Vitória da Conquista - BA, com os respectivos pontos de coleta.....	43
Figura 5 - Planta baixa adaptada da zona urbana de Vitória da Conquista – BA....	40
Figura 6 – Ponto de coleta 1: nascente do Córrego Verruga em uma reserva florestal à montante da cidade de Vitória da Conquista-BA.....	45
Figura 7 – Ponto de coleta 2: próximo ao horto florestal da cidade de Vitória da Conquista.....	45
Figura 8 – Ponto de coleta 3: zona urbana à jusante de uma estação de tratamento de esgoto sanitário da cidade de Vitória da Conquista.....	45
Figura 9 – Ponto de coleta 4: zona rural à jusante ao centro urbano da cidade de Vitória da Conquista	46
Figura 10 – Ponto de coleta 5: zona rural à jusante ao centro urbano da cidade de Vitória da Conquista-BA.....	46
Figura 11 – Ponto de coleta 6: zona rural à jusante ao centro Urbano da cidade de Vitória da Conquista-BA.....	46
Figura 12 – Ponto de coleta 7: próximo à rodovia BA-263, na Serra do Marçal, em um desnível de 90 metros em comparação com o ponto 6.....	47
Figura 13 - Fluxograma da extração seqüencial, aplicado ao sedimento do Rio Verruga	48
Figura 14 - Gráfico dos dados num sistema bidimensional com eixos das variáveis 1 e 2 e CP1 e CP2.....	51
Figura 15 - Dendograma de análise de cluster entre variáveis nas amostras de água coletadas por um período de onze dias consecutivos.....	52
Figura 16 - Gráfico da medida de condutividade elétrica (a), concentração de Na^+ (b) concentração de Cl^- (c), para as amostras de água coletadas durante onze dias.....	53

Figura 17 - Gráfico das concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água nos pontos coletados em out./2005.....	56
Figura 18 - Gráfico das concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água nos pontos coletados em abr./2006.....	57
Figura 19 - Gráfico das concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água nos pontos coletados em nov./2006	57
Figura 20 - Dendograma de análise de cluster entre variáveis nas amostras de água coletadas em out.t/2005, abr./2006 e nov./2006, em pontos distribuídos na zona urbana e rural do córrego Verruga	60
Figura 21 - Gráficos das Concentrações de Ca,Mg,Na e K nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em out./2005.....	63
Figura 22 - Gráficos das Concentrações de Cu, Zn, Ni, Mn e Cd nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em out./2005.....	64
Figura 23 - Gráficos das Concentrações de Ca, Mg, Na e K nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em abr./2006.....	66
Figura 24 - Gráficos das Concentrações de Cu, Zn, Ni, Mn e Cd nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em abr./2006	67
Figura 25 - Gráficos das Concentrações de Ca, Mg, Na e K nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em nov./2006	69
Figura 26 - Gráficos das Concentrações de Cu, Zn, Ni, Mn e Cd nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em nov./2006.....	70

Lista de quadros

Quadro 1 - Tipo de coleta nos pontos selecionados para avaliação.....	39
Quadro 2 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragens, obtida por GPS.....	42
Quadro 3 - Parâmetros estatísticos para atributos de qualidade química da água nos pontos P1, P2 e P3, média de 11 coletas (setembro de 2005), de 33 amostras.....	53
Quadro 4 - Valores de pH, oxigênio dissolvido, temperatura, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$), STD e as concentrações de metais em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ca, Mg, Na e K das águas do Córrego Verruga coletadas em outubro de 2005.....	57
Quadro 5 - Valores de pH, oxigênio dissolvido, temperatura, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$), STD e as concentrações de metais em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ca, Mg, Na e K das águas do Córrego Verruga coletadas em abril/2006.....	57
Quadro 6 - Valores de pH, oxigênio dissolvido, temperatura, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$), STD e as concentrações de metais em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ca, Mg, Na e K das águas do Córrego Verruga coletadas em novembro/2006.....	58
Quadro 7 - Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) dos metais pesados na água do rio nos períodos: out./2005, abr./2006 e nov./2006.....	61
Quadro 8 - Porcentagem do metal solúvel (extraído com água ultrapura) nas amostras de sedimento coletadas na estação chuvosa.....	64
Quadro 9 - Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) de metais no sedimento do rio Verruga das análises das amostras de sedimentos coletados em out./05.....	64
Quadro 10 - Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) de metais no sedimento do rio Verruga das análises das amostras de sedimentos coletados em abril./06.....	68
Quadro 11 - Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) de metais no sedimento do rio Verruga das análises das amostras de sedimentos coletados em nov./06.....	71

Resumo

O planejamento inadequado da urbanização na maioria das cidades brasileiras vem ocasionando alterações no ambiente que podem influenciar direta ou indiretamente na qualidade de vida da população. Este processo provoca alterações nos ambientes, tais como o desmatamento, impermeabilização do solo, movimentos de terra, alteração da topografia, aterramentos de áreas baixas ou alagadas e a veiculação de poluentes. Em consequência, sob certas condições ambientais, as ocupações urbanas podem se tornar importantes fontes de poluição dos recursos hídricos.

Os cursos d'água têm funcionado como receptores de grande quantidade de cargas orgânicas provenientes de efluentes domésticos e águas pluviais, lançados sem tratamento prévio, ocorrendo um grau de degradação acentuado. O objetivo deste trabalho é avaliar a qualidade da água do rio Verruga nas áreas urbanas e rurais, cujos leitos urbanos são utilizados para drenar esgoto sanitário combinado com águas pluviais. Para isso foi escolhido o rio Verruga no percurso urbano, suburbano e rural do município de Vitória da Conquista, Bahia.

Foram medidos alguns parâmetros físico-químicos relacionados à qualidade da água, tais como pH, temperatura, condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD), e os níveis dos metais Ca, Mg , Na, K , Cu, Zn ,Fe, Mn , Cd e Ni , presentes no sedimento em FAAS. O trabalho foi realizado com coletas nos meses de outubro de 2005, abril de 2006 e novembro de 2006, em sete pontos localizados no Córrego, antes e após os lançamentos. Os resultados obtidos permitiram concluir que o Córrego do rio Verruga está com a sua qualidade comprometida em alguns pontos de amostragem, à medida que recebem os lançamentos de águas residuárias de esgoto doméstico e águas pluviais, O estudo indica também que a nascente do Córrego Verruga, encontra-se protegido, devido à estabilidade das concentrações dos parâmetros observados mesmos em período chuvoso. Observou-se que houve diferenças significativas das concentrações dos metais analisados nos períodos de coletas, sob influência sazonal e que, praticamente, não foi detectada a presença de metais pesados nas águas e sedimentos do rio Verruga.

ABSTRACT

The inadequate planning of the urbanization in most Brazilian cities is altering the environment, which can influence direct or indirectly the population quality of life. The environmental alterations provoked by this process, such as: the deforestation, making the ground impervious to water, land movements, topographic changes, low areas sheathing or flooded and the propagation of pollutants. Therefore, under certain environmental conditions, the urban occupations can become important sources of pollution to the hydric resources.

The water streams have worked as great receptors of an amount of organic loads from domestic effluent and pluvial waters, launched without previous treatment, causing a noticeable degradation. The objective in this research is to have streams pollution indicatives evaluated, whose urban streambeds are used to drain sanitary sewer combined with pluvial waters. In order to do this, an urban Verruga stream was chosen in the suburban and rural placements from Vitória da Conquista, Bahia.

Some physic-chemistries parameters related to the quality of the water had been measured, such as pH, temperature, electric conductivity (CE), dissolved total solids (STD), and the levels of metals Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Fe, Mn, Cd and Ni, existing in the sediment, in FAAS. The work was done through collecting during the months of October 2005, April 2006 and November 2006, in seven points located in the stream, before and after the launchings. The gotten results have allowed the conclusion that the Stream of Verruga River has not its desirable quality, in some points of sampling. The way, in which the river is receiving residuary waters from domestic sewer and pluvial waters launching, the study also indicates that the spring water of the Verruga Stream is now protected, due to the stability on concentrations of the observed parameters even in rainy seasons. It was observed significant differences in the concentrations of the analyzed metals during the collecting periods, under seasonable influence, in which practically, the heavy metal presence was not detected in waters and sediments of Verruga river.

1 – Introdução

Os ambientes aquáticos são utilizados em todo o mundo com diversas finalidades, entre as quais se pode destacar o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aqüicultura e a harmonia paisagística. A água representa, sobretudo, o principal constituinte de todos os organismos vivos. Entretanto, nos últimos tempos, este líquido precioso vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do homem, o que ocasiona prejuízos notáveis para a própria humanidade.

Entende-se que as necessidades de saúde da população são bem maiores em relação à garantia de serviços fornecidos por este setor. Neste sentido, a dimensão poderá ser estimada quando se examinar, por exemplo, a precariedade dos sistemas de água, de esgotamento sanitário e industrial; a utilização abusiva de agrotóxicos; a ausência de medidas voltadas para a proteção contra enchentes e processos erosivos; desproteção dos mananciais hídricos; níveis altos de poluição hídrica, atmosférica, do solo, sedimentos e alimentos.

Considerando que os metais são elementos amplamente distribuídos pela crosta terrestre e, juntamente com os outros elementos, fazem parte da estrutura cristalina das rochas, vê-se que são essenciais para a sobrevivência do homem e para o funcionamento da sociedade moderna, na qual a transformação de matérias-primas em produtos manufaturados tornou-se uma condição necessária para a vida e o desenvolvimento do homem¹³.

Desde os tempos mais remotos, há registros de utilização dos metais pesados pelo homem para a confecção de instrumentos e ferramentas, possivelmente pela ductibilidade que apresentam, sendo um grande avanço o descobrimento da possibilidade de isolamento destes metais a partir da rocha.

A remediação da poluição por metais pesados é algo que se torna difícil devido à sua alta resistência e sua baixa degradabilidade no ambiente¹¹.

Por esse motivo, as águas de rios e lagos são ambientes propícios para o estudo da evolução de contaminantes químicos, como os metais pesados.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

Avaliar a qualidade da água no rio Verruga, nas regiões urbana e rural no município de Vitória da Conquista – BA,

Objetivos Específicos

- 1- Determinar as características físico-químicas e os níveis de metais pesados presentes nas águas e sedimentos do rio Verruga.
- 2- Verificar a influência do regime pluviométrico na qualidade das águas e presença de metais pesados na água e sedimento do rio Verruga;
- 3- Empregar um programa estatístico multivariado visando o estudo das variáveis químicas capazes caracterizar e classificar as amostras de águas e sedimentos em estudo, de acordo com os resultados obtidos.

2 Revisão da literatura

2.1 Caracterização, aspectos gerais e contaminação das águas

A água constitui a substância mais simples, porém é a mais importante, haja vista que todas as reações que acontecem no organismo humano ocorrem em soluções aquosas. Além disso, as proteínas, membranas, enzimas, mitocôndrias e hormônios somente são funcionais na presença desta substância que se mostra, dessa maneira, crucial para a vida no planeta.

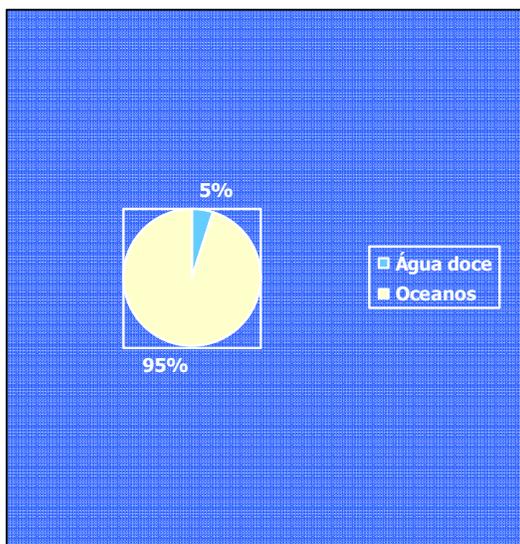
Por muitos anos, pensou-se que a água era um elemento. Somente no século XVIII é que experimentos evidenciaram que a água era um composto formado por hidrogênio e oxigênio. Cerca de 90% de todos os organismos da terra estão imersos em água, ao passo que o restante permanece em um “oceano de vapor d’água”³⁷.

Esta substância apresenta massa molar de $18,02 \text{ g mol}^{-1}$, densidade a 20°C , 1 atm, de $1,00 \text{ g cm}^{-3}$, ponto de fusão de 0°C e ponto de ebulição igual a 100°C . Trata-se de um líquido com capacidade de dissolver um grande número de substâncias e, devido a isto, é chamado de solvente universal. Essa propriedade é a mais importante para a vida. Também é preciso destacar a capacidade que esta substância apresenta de formar pontes de hidrogênio com outras substâncias que podem apresentar grupos polares com carga iônica - como ácidos, açúcares, com um grupo R-OH, aminoácidos e proteínas com grupos que apresentam cargas + e -, o que permite a dissolução de substâncias moleculares³⁷.

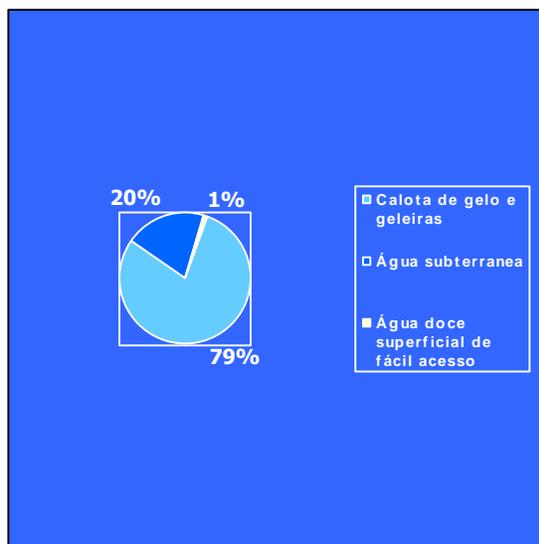
A água é também um dos líquidos de maior tensão superficial, propriedade responsável pela forma esférica de gotas ou bolhas dos líquidos. A razão é que as moléculas de água interagem muito mais fortemente com as suas moléculas vizinhas que com as moléculas da interface.

Este líquido apresenta elevado calor específico, elevada força de adesão e sofre auto-ionização em escala muito pequena, sendo, portanto, um eletrólito fraco, quando pura. Conforme inferências dos especialistas, 95,1% da água do planeta é salgada, sendo imprópria para o consumo humano. Dos 4,9% que sobram 4,7% estão na forma de geleiras, ou se localizam em regiões subterrâneas de difícil acesso. Assim, somente os 0,147% restantes estão disponíveis para o consumo em lagos, nascentes e em lençóis subterrâneos³⁷.

Toda a água



Água doce



Água doce de fácil acesso

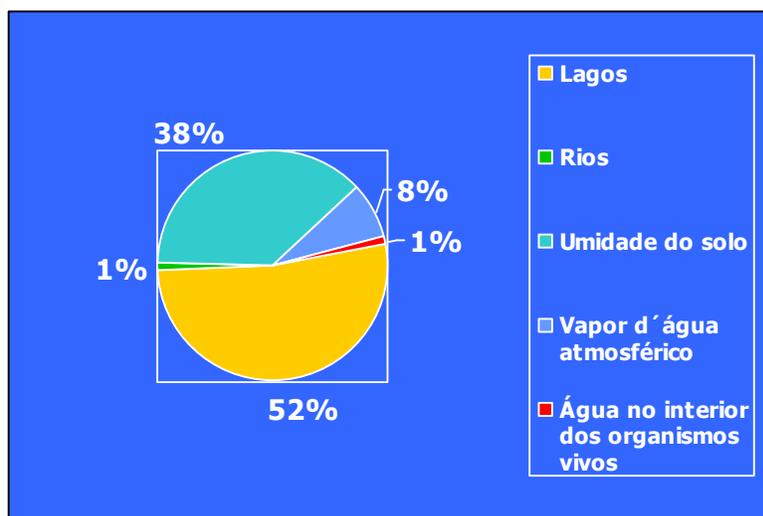


Figura 1 : Distribuição da água no planeta MACÊDO, J.A.B de, *Águas & Águas*, 2ª Ed. Belo Horizonte : CRQ-MG, 2004.

No Brasil, 80% da água estão na Amazônia, onde vivem 5% da população brasileira. Já o Nordeste, por exemplo, que apresenta quase 1/3 da população, dispõe de apenas 3,3% das disponibilidades hídricas do país³⁷.

Atualmente, 29 países não possuem água doce para toda a população. Em 2025, segundo a ONU (Organização das Nações Unidas), serão 48 países e, em 2050, cerca de 50 países sem água em quantidade suficiente para toda a população²⁵. Enquanto em Nova York (EUA) o consumo atinge cerca de 2000 litros/habitante/dia, na África a média do continente é de 15 litros/habitante/dia³⁷.

Estima-se que o uso anual global da água, por parte da indústria, venha a aumentar de 725 Km³, em 1995, para um valor próximo de 1170 km³ em 2025, passando a representar em torno de 24% do consumo total de água, em conformidade com a UNESCO(2003).

Dentro da idéia genérica de poluição, podem ser incluídos vários processos alteradores de qualidade, como contaminações bacteriológicas, eutrofização, assoreamento e química – através da adição de metais pesados. As contaminações são originárias, principalmente, do lançamento de águas residuais domésticas, industriais e escoamento superficial dos solos que usam agroquímicos, podendo atingir rios e lagos. A poluição do ambiente aquático envolve, dessa maneira, processos de ordem física, química e biológica. As atividades humanas podem liberar uma grande quantidade de resíduos tóxicos nas águas, principalmente os metais pesados tóxicos, como o Hg, Ag, As, Cd e Pb¹², causando grande impacto ambiental.

Dentre estas atividades, pode-se destacar a mineração, fundição e refino de metais, produção e fabricação de produtos metálicos comerciais, queima de combustíveis fósseis, o uso de pigmentos, lixiviação de lixo e esgotamento sanitário.

Os metais pesados podem atingir os corpos d'água dos rios, como derivados de processos industriais associados aos esgotos urbanos ou à atividade agrícola, destruindo o equilíbrio natural e expondo populações humanas a riscos de saúde pela ingestão de organismos contaminantes¹⁰.

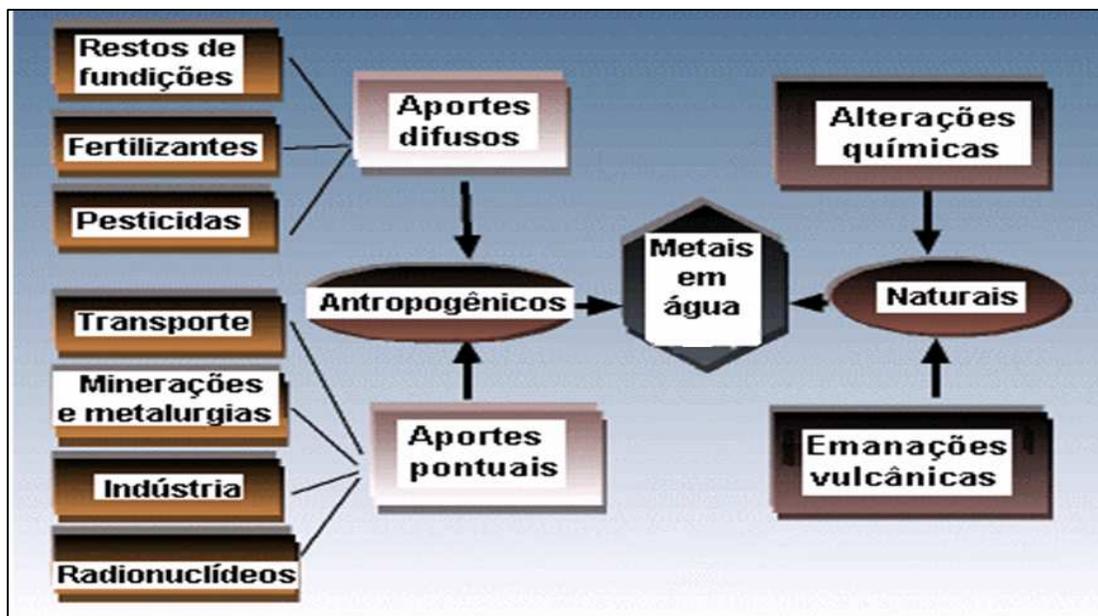


Figura 2: Possíveis fontes naturais e antrópicas de metais nas águas;
adaptado de: Prof. Gianni Cortecci, Departamento Geológico e
ambiental - Univesità delgli Studi di Bolonga , 2004

2.2 Caracterização e aspectos gerais dos sedimentos de rios

A capacidade dos sedimentos em acumularem compostos faz deste um compartimento ambiental dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos. Os compostos encontrados em sedimentos podem ser orgânicos, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicos, como os metais²⁶.

Os sedimentos são constituídos por diferentes substratos geoquímicos, dos quais os mais importantes são aqueles que detêm capacidade de reter e concentrar metais pesados. Esses substratos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica²³. A característica fundamental desses materiais é que são termodinamicamente instáveis, sendo constituídos por substâncias amorfas ou pouco cristalinas²⁴.

Os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante no esquema de poluição de ambientes aquáticos. Os sistemas aquáticos podem ser usados para

detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais²⁶.

Os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies dos sedimentos, qualificam-nos como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram, em caráter mais permanente, os efeitos de contaminação²⁵.

Muitas práticas dos setores da agricultura (incluindo a adição de fertilizantes), indústria e, além disso, o setor urbano pode vir a adicionar metais pesados aos sedimentos. Nos últimos tempos, verifica-se o aumento da 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 aquática. Os sedimentos já foram considerados como uma modalidade de compartimento de acumulação para espécies contaminantes. Alguns pesquisadores revelam, contudo, que essas espécies são geralmente, liberadas do leito dos sedimentos, podendo contaminar a água e, através deste fluido, outros sistemas ambientais que, mesmo muito tempo após as fontes ativas de poluição terem sido eliminadas, pode ser atingido e, em consequência de tal fato, pode-se perceber o quanto a contaminação dos sedimentos é grave.

Cabe destacar que os sedimentos são reconhecidos como transportadores de possíveis fontes de contaminação dos sistemas aquáticos. Já que tais materiais podem liberar contaminantes, como consequência de trocas ambientais ou das condições físico-químicas (pH, oxigênio dissolvido e ação de bactérias, entre outros exemplos) do sistema, afetando a qualidade da água e podendo originar a bioacumulação e transferência na cadeia trófica. Além disso, os constituintes do sedimento podem degradar-se ou reagir com outros, formando espécies solúveis ou potencialmente mais tóxicas²⁵.

A expressão metal pesado é usada para designar os metais como poluentes do ar, do solo, dos sedimentos, da água, das plantas e dos alimentos. Entretanto, alguns destes são considerados como elementos essenciais em baixas concentrações, a fim de que possa haver o crescimento normal das plantas e animais, como o Co, Zn, Cr, Mn e outros. Todavia, podem tornar-se tóxicos em altas concentrações.

Segundo SCORZELLI et al.²², uma das consequências de um crescimento industrial desordenado é a grande liberação de íons e compostos metálicos no meio

ambiente, podendo acarretar danos à vida animal e vegetal. Neste sentido, apesar dos bens minerais contribuírem para o desenvolvimento industrial, também se constituem em grandes fontes poluidoras dos ambientes aquáticos e terrestres, causando, assim, impactos ambientais que se mostram muito relevantes.

De todas as substâncias, os metais pesados devem ser vistos como uma grande preocupação, principalmente pelo fato de serem elementos não-degradáveis, de modo que podem permanecer por longos períodos, presentes nas águas e sedimentos.

2.3 Parâmetros físico-químicos

2.3.1 pH (potencial hidrogeniônico)

O potencial hidrogeniônico representa o cologaritmo da concentração de íons H^+ em uma dada solução, ou seja, trata-se de uma medida da atividade do hidrogênio em solução. O resultado desta medida é o que indica o grau de acidez e alcalinidade da mesma. A acidez total representa o teor de dióxido de carbono livre, ácidos, minerais e sais de ácidos fortes, os quais, por dissociação, resultam em íons hidrogênio na solução.

Em geral, classifica-se a acidez em carbônica, mineral e orgânica. As águas naturais, normalmente, apresentam reação alcalina, embora a acidez não seja necessariamente indesejável¹⁸. Entretanto, a alcalinidade resulta da presença de sais de ácidos fracos, carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos e, ocasionalmente, silicatos e fosfatos presente na água. A alcalinidade é normalmente, encontrada nas águas sob a forma de carbonato ou bicarbonato (HCO_3^-). O seu significado sanitário está vinculado à alcalinidade cáustica causada por íons hidróxidos, ou seja, é indesejável e é raramente encontrada em águas naturais³⁷.

Deve-se ressaltar que a acidez e alcalinidade, assim como o pH, não são a mesma coisa. O pH é uma medida direta da atividade química e pode também estabelecer relação com as qualidades sanitária e industrial dos sistemas aquáticos, enquanto a acidez e a alcalinidade indicam a massa dos radicais químicos nas propriedades industriais, comerciais e potáveis da água³⁷.

2.3.2 A temperatura

A temperatura exerce influência sobre os processos biológicos e reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água e em outros processos, como a solubilidade dos gases dissolvidos e sais minerais. Com a elevação da temperatura da água, por exemplo, a solubilidade dos gases diminui e a dos sais minerais aumenta e este fato também exerce influência sobre o processo de crescimento microbiológico, pois cada microorganismo possui uma faixa ideal de temperatura. Assim sendo, este fator afeta a qualidade dos sistemas aquáticos.

2.3.3 Condutividade elétrica da água

A condutividade elétrica da água é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions. É a capacidade de a água transmitir a corrente elétrica. A unidade utilizada na sua mensuração é micro ohms/cm, que corresponde ao microsiemens/cm (SI) a uma determinada temperatura em graus celsius³⁷. Por exemplo, 1mS/m a 1 Mmhos/cm ou 1MS/m equivale a 1 Mmhos/cm

A condutividade das águas superficiais e subterrâneas também é bastante variada, podendo ser baixos em valores de 50 micro ohms /cm e variando até 50.000 micro ohms/cm, que é a condutibilidade da água do mar³⁷.

A classificação mundial das águas, feita com base nas suas características naturais, designa como água doce aquela que apresenta teor de sólidos totais dissolvido (STD) inferior a 1000 mg l⁻¹. Entretanto, as águas com STD entre 1000 e 10000 mg.L⁻¹ são consideradas salgadas¹⁶.

2.4 Comportamento dos metais na interface sedimento-água

O sistema aquático pode ser dividido em quatro compartimentos que interagem entre si: o material particulado abiótico e biótico em suspensão, o sedimento, a coluna d'água e a água intersticial. Ao entrar no sistema aquático, um íon metálico (Mⁿ⁺) proveniente de uma fonte natural ou antropogênica poderá permanecer em solução na forma de íon aquoso (M_(aq)ⁿ⁺) ou na forma de complexos orgânicos e/ou inorgânicos⁵¹.

Processos físicos químicos e biológicos que ocorrem nos sistemas podem favorecer a diminuição da concentração do metal em solução através da adsorção a partículas em suspensão.

A adsorção de metais à superfície sólida constitui a primeira etapa de remoção do ciclo hidrológico, sendo que as formas de sorção comumente encontradas em estudos ambientais são: a adsorção física, a adsorção química e a troca iônica. A absorção, processo difusional em que uma espécie química aquosa passa para dentro da estrutura da fase sólida, sendo uma forma de absorção encontrada comumente em microorganismos⁵².

A adsorção física ocorre quando uma espécie aquosa é adsorvida pela superfície externa de uma partícula sólida, através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo, também chamadas de forças de van der Waals. Consiste, assim, na acumulação de material na superfície sólida sem o desenvolvimento de um arranjo molecular tridimensional. Ocorre, principalmente, na adsorção de metais pelos materiais orgânicos e silicatos^{52, 53}.

Na troca iônica, os metais em solução passam para a fase sólida ao constituírem os íons que estavam compensando as cargas positivas ou negativas da estrutura do mineral. Este mecanismo é comumente característico dos argilo-minerais⁵³.

A adsorção química caracteriza-se pela formação de uma associação química direta entre os íons ou moléculas em solução e a fase sólida, tal como para os óxidos metálicos, os hidróxidos, os carbonatos e sob condições anóxicas, os sulfetos.

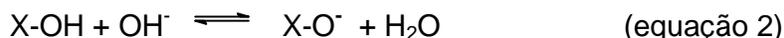
Várias hipóteses têm sido propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos em superfícies sólidas. No entanto, a que mais tem contribuído para o conhecimento atual sobre a química de interface líquido/sólido e a geração de grande quantidade de dados termodinâmicos sobre a adsorção de um íon metálico em um modelo bem definido de partículas é a teoria da adsorção na superfície dos óxidos metálicos hidratados, também chamados de modelo de complexação em superfícies (SCM, do inglês *surface complexation model*). Este modelo foi desenvolvido a partir do estudo de compostos tais como FeOOH (Goetita), Fe₂O₃ (hematita), Al₂O₃ (alumina) e vários outros tipos de SiO₂ (silicatos)⁵².

Neste modelo, a superfície do óxido (X-O) funciona como um ácido de Lewis, que, em solução, é capaz de receber um par de elétrons da água. Com a

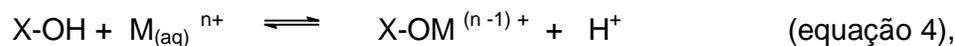
dissociação da água, a superfície do óxido torna-se hidroxilada, conforme a reação^{52,53}



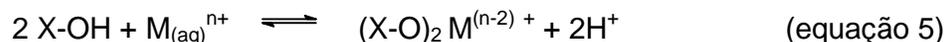
O óxido hidroxilado pode comportar-se anfotericamente, tanto como ácido fraco quanto como base fraca, diante das variações de pH do sistema:



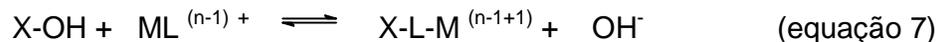
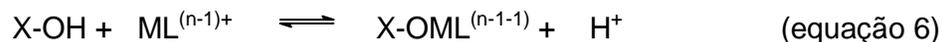
O metal presente na coluna d'água na forma complexada $(\text{ML}_{(\text{aq})})^{(n-1)+}$ ou aquosa $(\text{ML}_{(\text{aq})})^{n+}$, pode interagir com a superfície hidroxilada:



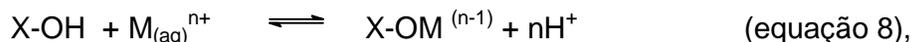
por complexação do íon metálico (equação 4), por quelação (equação 5) ou ambos:



Em presença de ligante, a complexação da superfície pode ser coordenada pelo íon metálico (equação 6) ou pelo ligante multidentado (equação 7).



É importante salientar que os cloretos e nitratos são adsorvidos apenas pela atração eletrostática. Além disso, a passagem de um íon metálico da fase aquosa para a fase sólida, embora seja o resultado da reação entre diversas espécies presentes na solução, pode ser descrita como uma reação global para o sistema:



representada por um coeficiente condicional de partição (K_P), o qual pode ser calculado por meio da fórmula $K_P = \frac{[\text{X-OM}]}{[\text{X-OH}] \cdot [\text{M}_{(\text{aq})}]}$, na qual $[\text{X-OH}]$ representa a concentração total de sítios livres, $[\text{X-OM}]$ corresponde à soma da superfície complexada pelo metal e $[\text{M}_{(\text{aq})}]$, por sua vez, representa a concentração das espécies do metal presentes em solução⁵².

Neste sentido, a utilização do SCM como ferramenta para se entender as interações básicas (adsorção/dessorção) que ocorrem na interface entre a solução e

os sólidos em suspensão (óxidos, argila, matéria orgânica e carbonatos, dentre outros).

Por ação da gravidade, as partículas suspensas na coluna d'água decantada mostram uma velocidade proporcional ao seu tamanho e as partículas maiores que decantam rapidamente apresentam uma menor mobilidade no transporte horizontal. As partículas menores que formam colóides com baixa velocidade de decantação, por sua vez, podem ser transportadas para uma grande distância do ponto onde foram geradas.

O material particulado contém uma composição química que é resultante dos vários processos (químicos, físicos, biológicos e físico-químicos) que ocorrem simultaneamente ou não na coluna d'água. À medida que vai ocorrendo a decantação do material particulado, há o carregamento de uma amostra da composição da matriz naquele intervalo de tempo em que se formou⁵¹.

A constante deposição do novo material particulado faz com que fiquem registradas, no sedimento, as variações a que o corpo d'água foi submetido. Nesse contexto, a análise do sedimento possui um papel importante no modelo de investigação sobre o meio ambiente, principalmente em casos nos quais, devido à curta duração ou em decorrência de um evento poluente antigo, a poluição não pode ser determinada por meio da análise da água. A dinâmica da coluna d'água apresenta-se muito rápida, se comparada à dinâmica do sedimento no ambiente aquático.

2.5 Características gerais dos metais estudados

2.5.1 Cádmio (Cd)

Do latim *Cadmia*, elemento químico representado por Cd. Pertence ao grupo IIB da Tabela Periódica, juntamente com o Zn e o Hg. Foi descoberto em 1817 por Stromeyer, como uma impureza do $ZnCO_3$, sendo que a sua produção comercial somente se tornou importante no início do século XX. O Cd, dessa forma, é um metal do século XX^{9,19}.

O Cd é um elemento relativamente raro e não se encontra na natureza em estado puro. Ele está associado principalmente a sulfetos em minérios de Zn, Pb e Cu⁵, pode apresentar-se na cor prata-esbranquiçada, azulada ou metálica lustrosa.

Ele tem consistência mole e pode ser facilmente cortado com uma faca¹⁵. Apresenta várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao Zn, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. Em minerais e minérios, o Cd e o Zn são encontrados geralmente em uma relação 1:100 a 1:1000¹⁵, sendo sua ocorrência principalmente na forma de sulfetos. Na natureza, o Cd apresenta estado de oxidação $+2$.

Uma pequena produção mundial ocorreu na década de 1920, seguida de um rápido aumento devido ao desenvolvimento da utilização industrial do Cd em eletrodeposição. A produção mundial alcançou um patamar elevado, na década de 1970, voltando a aumentar a partir dos anos 80. A produção mundial de Cd, em 1987, foi de, aproximadamente, 19 mil megagramas¹⁹. O consumo de cádmio varia de país para país, dependendo das restrições ambientais, do desenvolvimento industrial, das fontes naturais e dos níveis comerciais¹⁹.

O uso industrial do Cd ocorre em função de seu baixo ponto de fusão. Ele é utilizado na fabricação de ligas metálicas de baixo ponto de fusão, com baixo coeficiente de fricção e grande resistência à fadiga. Estima-se que de 40% a 60% do Cd produzido é utilizado em galvanoplastias na indústria automobilística e 35% destina-se ao uso na construção de materiais, juntamente com o Ni.

Componentes contendo Cd são utilizados juntamente a compostos fluorescentes em televisores¹⁹. Ele também pode ser usado como constituinte de amálgama em odontologia (25% Cd: 75% Hg), na síntese de fungicidas - CdCl_2 - e insumos agrícolas de forma residual, para além de outras utilizações²⁰.

O estudo da adequação do Cd tem mostrado que, em água e, principalmente, em sedimentos, a espécie predominante é o Cd^{+2} . Dependendo do pH e de outros íons em solução, o metal pode formar íons complexos, tais como $[\text{CdCl}]^+$, $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{Cd}(\text{Cl}_4)]$ e $[\text{Cd}(\text{HCO}_3)]^+$. O íon Cd^{+2} é o que, provavelmente, tem sido mais absorvido pela superfície dos sedimentos em relação às outras espécies. Deficiente em elétrons, como todo elemento de transição, o Cd tende a combinar-se facilmente com espécies doadoras de elétrons para formar compostos complexos e estáveis. Assim, a reação direta do Cd^{+2} , formando complexos existentes em solução, parece ter preferência em relação à absorção de espécies já complexas presentes na fase líquida²⁰.

A concentração e a especiação de um metal em solução dependerão, parcialmente, da concentração dos ligantes na solução do solo e da constante de

estabilidade dos complexos ligante-metal. O Cd introduzido no organismo humano por via oral é pouco absorvido: aproximadamente, 95% é eliminado pelo organismo. Porém, o restante se acumula nos rins e no fígado, onde foi detectado que a sua vida média biológica é de 10 anos²⁶.

Ao lado do Hg, o Cd é considerado o metal mais tóxico para o ser humano. O efeito nos pulmões é proveniente da inalação de vapores de CdO, que se aloja nos alvéolos pulmonares, sempre ligado a grupamentos contendo S e provocando enfisema pulmonar²⁶.

O Cd, apesar de não ser um elemento essencial aos vegetais, poderá ser acumulado por estes, principalmente em alface, espinafre, aipo e repolho, em decorrência da sua grande mobilidade das plantas. Desta forma, águas e sedimentos poluídos com cádmio poderão chegar facilmente aos seres humanos, mediante processos de irrigação ou pela ingestão direta.

2.5.2 Zinco (Zn)

O Zinco é um elemento químico que pertence ao grupo II B da Tabela Periódica, juntamente com o Cd e o Hg. Séculos antes do Zn ser reconhecido como um elemento químico, minérios de zinco foram usados na confecção de latão. O Zn metálico já foi produzido no século XIII a.C, na Índia, pela redução da hemimorfita ou calamina $[Zn_4S_{12}O_7 \cdot (OH)_2 \cdot 2H_2O]$, como substâncias orgânicas. O metal foi redescoberto na Europa em 1746, quando se mostrou que ele podia ser obtido pela redução da hemimorfita com carvão⁹.

Sabe-se que o zinco não mostra valência variável, além de apresentar apenas um estado de oxidação II²⁷. Assim, como o Cd e o Hg, o Zn tem grande afinidade por ligações contendo enxofre⁵.

Os minérios de zinco, principalmente esfarelita e wurzita, são concentrados por flotação e aquecidos em presença de ácido para formarem ZnO e SO₂. O Zn é obtido por dois processos diferentes. O ZnO pode ser reduzido pelo CO a 1200°C num forno de fusão e o ZnS pode ser aquecido na presença do ar com formação de ZnO e ZnSO₄. Esses produtos são dissolvidos em H₂SO₄ e, a seguir, a solução de ZnSO₄ é submetida a eletrólise com a formação de zinco duro²⁷.

Entre os metais mais utilizados, o Zn ocupa quarto lugar, estando atrás do ferro, alumínio e cobre. O seu uso ocorre, principalmente, pelas suas características superplásticas, como exemplo em galvanizações de outros metais, confecção de tintas, de produtos de borracha, cosméticos e também se faz presente na indústria farmacêutica. A insulina, por exemplo, é um sal de zinco⁹. Devido às suas propriedades ópticas, o ZnS é utilizado na confecção de mostradores luminosos, aparelhos de raios-x, telas de televisão e lâmpadas fluorescentes.

As principais fontes poluentes de zinco nas águas e sedimentos decorrem das atividades mineradoras, do uso agrícola de lodo de esgotos e de fertilizantes. A queima do carvão e de outros combustíveis fósseis representa a principal fonte que contribui para a poluição atmosférica²⁸.

No homem, já foram identificados, pelo menos, 18 metaloenzimas contendo zinco, de modo que ele aparece como elemento essencial para o funcionamento de outras enzimas, entre elas a anidrase carbônica. A síntese de DNA e RNA é inibida quando o teor de zinco é deficiente. Ele, dessa maneira, é essencial para o metabolismo dos aminoácidos glicina e metionina, os quais contêm grupamentos S. Apenas uma pequena quantidade de zinco ingerido é absorvida, sendo boa parte deste elemento eliminada pelas fezes, principalmente através da ação exercida pelo suco pancreático.

O Zn, é interessante destacar, não consiste num elemento tóxico para aves e mamíferos, os quais exibem uma tolerância à presença de altos teores do elemento em sua dieta⁹. A ingestão diária, durante um período de quatro meses, de 200 mg de zinco, na forma de ZnSO₄, não teve nenhum efeito bioquímico evidente no organismo humano, mas quantidades maiores poderão afetar o metabolismo do Cu²⁸.

Sabe-se que o pH apresenta forte influência na absorção de Zn, já que, junto com o potencial redox, acaba por determinar o equilíbrio entre as formas iônicas hidrolizadas dos metais²⁶. Calculando a atividade de diferentes espécies de Zn⁺² como função do pH, observou-se que, em pH < 8,0, o Zn⁺² é espécie predominante, enquanto que, em valores acima desse pH, prevalece o ZnOH⁺ ²⁶.

O zinco pode formar complexos como cloretos, fosfatos, nitratos e sulfatos. Além disso, as substâncias químicas que contêm um número relativamente grande de grupos funcionais – OH, -COOH, -SH e –CO poderão se ligar aos íons Zn⁺². Muitos autores, estudando interações entre substâncias húmicas e Zn, revelam que

os ácidos fúlvicos apresentam seletividade junto ao íon metálico, o que pode ser comprovado pelas constantes de estabilidades dos complexos e quelatos de ácido fúlvico e metal.

Finalmente, o pH e a matéria orgânica exercem uma grande influência sobre a disponibilidade e mobilidade do zinco nos reservatórios hídricos e sedimentos de rios, determinando o seu comportamento. Devido à sua natureza coloidal, os humatos de Zn podem ser considerados como um “reservatório” orgânico de armazenamento para o zinco.

2.5.3 Chumbo (Pb)

O chumbo é um metal macio e maleável, que juntamente com o carbono, silício, germânio e estanho, formam o grupo 14 da tabela periódica. Este elemento é encontrado no seu estado natural em depósitos minerais, de onde são extraídos de 3 a 10% de chumbo. Trata-se de um metal pesado, de cor cinza-azulada, com número atômico 82 e massa atômica relativa e densidade iguais a 207,2 e unidade de massa atômica ($1\text{uma} = 1,665402 \times 10^{-27} \text{ kg}$) e 11340 kg.m^{-3} , respectivamente. Seu ponto de fusão é de $327,4^{\circ}\text{C}$, enquanto o ponto de ebulição é encontrado à temperatura de 1749°C .

Embora o chumbo tenha quatro elétrons na sua camada de valência, somente dois se ionizam facilmente. Com isso, o estado de oxidação comum para o chumbo em compostos inorgânicos é +2, ao invés de + 4.

O chumbo consiste num elemento de ocorrência natural, que vem sendo usado praticamente desde o início da civilização. Atualmente, este metal é onipresente nos ambientes devido às inúmeras atividades industriais que favorecem sua ampla distribuição. Depósitos naturais de chumbo ocorrem em todo o mundo, sendo que a galena (PbS) é o mineral mais abundante e é de onde se obtém a maior parte do chumbo que é utilizada comercialmente³¹.

Devido ao seu baixo ponto de fusão e à facilidade de trabalho, esse metal tem sido transformado em uma enorme variedade de objetos e utensílios, tais como munição, canos, tipos para impressão, proteção radiológica e folhas de chumbo, entre outras formas.

A maior parte do chumbo utilizado pela indústria vem da exploração de minérios (“primária”), de reciclagem de fragmentos de metal, ou baterias (“secundária”). As atividades humanas têm espalhado chumbo por todo o ambiente³³.

Atualmente, as maiores fontes ambientais de Pb e seus sais, que contribuem para a ingestão diária, são o ar, poeira, alimentos, bebidas e tintas. Alimentos tais como frutas, vegetais, carnes, grãos, frutos do mar, bebidas suaves e vinhos podem conter Pb, originado da água de preparo, havendo também sua presença em plantas e animais criados em locais contaminados.

A absorção de Pb pelo homem pode ocorrer pelas vias respiratórias, por via oral ou cutânea (USEPA, 1994) e depende de vários fatores, como a forma física e química em que se encontra o metal, a concentração, assim como a idade, o estado geral e a atividade metabólica do indivíduo¹⁹. Sob o ponto de vista ocupacional, a absorção pela via respiratória apresenta um caráter relevante na exposição dos trabalhadores. As características geoquímicas do chumbo, em alguns casos, assemelham-se ao grupo dos metais alcalinos terrosos, o que determina a habilidade do Pb em deslocar K, Ba, Sr e Ca, em minerais e sítios de sorção²⁰. Por isso, o chumbo é considerado um dos metais pesados menos móveis. Sabe-se que o chumbo pode associar-se às argilas e à matéria orgânica.

Os países desenvolvidos têm conseguido reduzir o uso do Pb nos últimos anos, principalmente pela atuação de programas de prevenção da exposição, de modo que a concentração deste metal no sangue da população diminuiu drasticamente nos últimos anos, chegando a 78% nos EUA³⁴.

No Brasil, como nos outros países que se encontra em desenvolvimento, o controle e a prevenção da exposição ao chumbo são praticamente inexistentes. Embora não existam dados sistematizados sobre a ocorrência de contaminação pelo metal, as poucas informações disponíveis permitem supor que sejam relativamente elevadas.

2.5.4 Cobre

O cobre, em virtude de suas propriedades de condutividade, maleabilidade e ductibilidade, podendo ser encontrado na composição de vários pigmentos,

pesticidas e corantes, entre outros produtos. Ele é classificado como micronutriente e atua, praticamente, em todas as vias metabólicas das plantas superiores, sendo, assim, um elemento indispensável para o desenvolvimento destas.

O cobre pode existir em águas naturais em forma dissolvida ou como o íon cúprico (+2) ou na modalidade complexada com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (a exemplo dos carbonatos, cloretos, ácidos húmicos ou fúlvicos). Pode também estar presente na forma insolúvel – a exemplo de hidróxido, fosfato ou sulfeto – ou adsorvido a material particulado. Além disso, pode ser adsorvido a sedimentos de fundo ou existir como partículas sedimentadas. As concentrações relativas de cada uma dessas formas são dependentes de uma série de parâmetros químicos, incluindo pH, salinidade, alcalinidade e a presença de ligantes orgânicos – ânions inorgânicos e outros íons metálicos. No entanto, estudos têm verificado que, freqüentemente, a concentração de íons +2 livre é baixa, comparada aos níveis de cobre associados a sedimentos suspensos e de fundo.

Na natureza, o cobre aparece na forma de minério, a exemplo da cuprita, pirita e malaquita. Os mais importantes minérios de cobre são óxidos, sulfetos e carbonatos. É interessante destacar que, no metabolismo animal, ele constitui uma presença marcante, haja vista que é essencial para a ocorrência da síntese da hemoglobina. De certa forma, consiste num dos elementos químicos essenciais vida, mas seu excesso determina a ocorrência de vários distúrbios nos organismos⁵.

2.5.5 Manganês (Mn)

O manganês é um metal essencial, porém a exposição humana e animal a níveis elevados desse elemento podem determinar problemas graves. A exposição humana crônica a níveis elevados desse elemento no ar está relacionada com a ocorrência de distúrbios mentais e emocionais. Além disso, os movimentos do corpo podem ficar mais lentos e desordenados. Essa combinação de sintomas é típica de uma doença denominada manganismo. Níveis elevados de manganês na comida ou na água podem causar lesões cerebrais.

Este elemento está presente em solos como parte da estrutura cristalina de minerais, na forma de óxidos hidratados de baixa solubilidade ou ligados à matéria orgânica.

2.5.6 Níquel (Ni)

O níquel constitui um elemento relativamente raro, de modo que apenas 0,01% da massa da crosta terrestre vêm apresentá-lo. Cerca de 70% da produção mundial desse elemento utilizada na fabricação de aços especiais, além de ser usado na cunhagem de moedas – nas quais constitui uma liga com o cobre. Também é utilizado como catalisador nas indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos.

Há alguns experimentos que têm demonstrado que este elemento é de natureza essencial. Todavia, a ingestão crônica de Ni^{+2} pode causar a degeneração cardíaca e de outros tecidos corpóreos, além de propiciar o desenvolvimento do câncer.

2.5.7 Ferro (Fe)

O ferro é um nutriente essencial, presente em diversos alimentos. 60 a 70% do ferro total presente em seres humanos encontra-se associado à hemoglobina (OMS, 1998).

Há vários alimentos ricos em ferro e, dentre eles, estão o feijão, agrião, espinafre, trigo e outros. A média comum entre eles é de 25 a 80 mg Kg^{-1} . Valores acima de 100 mg kg^{-1} , em alguns cereais, são relatados somente em alguns países, a exemplo do Canadá, Grã Bretanha e EUA²⁰.

As necessidades nutricionais de ferro dependem da idade e do sexo. Entre os nutrientes catiônicos, o ferro é o mais abundante no solo, sendo um dos principais constituintes deste.

A forma absorvida pelas plantas consiste no íon Fe^{+2} , que pode ser encontrado nas formas solúveis ou trocáveis, cujo aumento do pH causa a diminuição da solubilidade e da disponibilidade. Sabe-se que os óxidos de ferro são responsáveis pela pigmentação dos solos, determinando, assim, a coloração destes.

2.5.8 Cálcio (Ca)

A palavra cálcio tem sua origem no latim *CALX*, que designa o tipo de pedra da qual, no século I, os romanos extraíam a cal. Relatos literários datados de 975

d.C. indicam que o sulfato de cálcio era utilizado para imobilizar ossos quebrados. Esse metal foi isolado somente em 1808, pelo processo de eletrólise que, através de Humphry Davy, tornou-se disponível em larga escala apenas no início do século XX.

Sabe-se que 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, ocorrendo também na forma de sulfatos, fosfatos e fluoretos.

O cálcio pode estar naturalmente presente nas águas, em virtude da dissolução de rochas, notadamente, as calcárias, ou por ação antrópica, em razão do arrastamento 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 mineração³⁷.

O cálcio pode estar presente nas águas e sedimentos na forma catiônica – Ca^{+2} , ou formando sais bicarbonatos – solúveis – ou carbonatos (considerado insolúvel em condições normais de pH e alcalinidade do meio)³⁷. A transformação das formas solúveis e insolúveis depende da taxa de CO_2 presente, bem como do pH do meio – água.

É evidente que águas ricas em cálcio são as que apresentam maior produtividade aquática³⁷. A presença do Ca^{+2} na água não tem significância sanitária, porém poderá ser prejudicial para os usos doméstico e industrial. Os sais de cálcio e de magnésio na água dão origem à denominada “dureza”.

O cálcio e o magnésio podem levar à formação de incrustações em tubulações; em caldeiras, produzem a transferência de calor, acelerando o processo de corrosão em função das incrustações, provocando entupimentos e podendo resultar em explosão³⁷.

Pesquisas realizadas na Inglaterra mostram que a presença de sais de cálcio na água facilita o crescimento da *Acanthamoeba*, ameba causadora da ceratite infecciosa, que pode provocar até mesmo a cegueira.

Os bicarbonatos de cálcio e magnésio, pela ação do calor ou pela reação com substâncias alcalinas, provocam a formação de carbonatos insolúveis, os quais precipitam e formam incrustações³⁷.

2.5.9 Magnésio (Mg)

Em uma investigação dos minerais do manancial de Epsom, na Inglaterra, houve o isolamento de uma substância que foi denominada de Sal de Epsom – Sulfato de magnésio – e, deste sal, o inglês Humprey Davy isolou, em 1808, o metal magnésio. O nome magnésio deriva da palavra grega *magnésia*, que é uma região da Tassália, na Grécia.

O magnésio é utilizado em ligas metálicas leves, com alumínio, na construção de aviões, mísseis e rodas de automóveis, flashes de máquinas fotográficas e na medicina, onde é utilizado sob a forma de hidróxidos, cloretos, sulfatos e citratos.³⁸

O magnésio é um componente importante na molécula de clorofila, sendo responsável pelo armazenamento da luz do sol na forma de energia química, pelo processo fotossintético. Atua no corpo humano em nível sanguíneo e muscular, metabolizando carboidratos e aparece, principalmente, nos ossos, onde se combina com o cálcio e fósforo, formando sais complexos³⁸.

Em média, um adulto consome, diariamente, cerca de 480 mg de magnésio, Qualquer excesso é rapidamente expelido pelo organismo. Não há limite superior em água potável estabelecido para esse metal. Entretanto, para pessoas com problemas renais, o magnésio pode vir a causar problemas, em virtude de causar reações tóxicas, provocando, assim, fraqueza muscular, coma, hipertensão e confusão³⁸.

2.5.10 Sódio (Na)

O sódio é um metal da família 1 do quadro periódico, tem número atômico 11 e é um metal alcalino. Sua massa atômica média é de 22,9897 u., tem ponto de fusão e de ebulição, respectivamente, a 1 atm, 308°C e 883°C. Devido à sua enorme reatividade química, o sódio, um metal de coloração branco-prateada, não existe no estado livre na natureza, porém é encontrado facilmente nas rochas, na forma de silicatos complexos. Com a erosão dessas rochas, o sódio, na forma de compostos solúveis, é conduzido por arrastamento nas águas, até o mar, o que acarreta a sua concentração bastante elevada nos oceanos.

O cloreto de sódio, NaCl, constitui 70% de todas as substâncias que se encontram dissolvidas na água do mar. Possui um papel de notável importância no

seres vivos, nos quais exerce, de forma associada, a regulação da pressão osmótica dos líquidos no corpo humano, influenciando, também, no equilíbrio ácido-básico do sangue.

Conhecido desde os tempos mais remotos, o carbonato de sódio era chamado de *Natron* pelos alemães e de *soda* pelos ingleses. Em 1807, o químico inglês Humphry Davy conseguiu isolar o sódio, por meio da eletrólise, utilizando o bicarbonato de sódio³⁷.

O sódio é utilizado como agente refrigerante de reatores nucleares, nas lâmpadas de iluminação de vias públicas (sob a forma de vapor de sódio), em fogos de artifício (produzindo a coloração amarelada), na composição de vidro e da soda cáustica, além de estar presente no sal de cozinha e outros compostos³⁷.

2.5.11 Potássio (K)

Conhecido desde os tempos mais remotos, o carbonato de potássio era chamado de *Potash* pelos ingleses e de *Kali* pelos alemães. Entretanto, em 1807, foi isolado pelo químico Sir Humphry Davy, via eletrólise. O nome potássio originou-se da antiga denominação dada pelos ingleses.

Alguns dos seus compostos solúveis são utilizados como fertilizantes, pois é essencial ao crescimento e desenvolvimento das plantas superiores. No corpo humano, constitui o principal cátion encontrado no líquido intracelular, onde atua regulando a pressão osmótica e o equilíbrio ácido-base³⁷. Além disso, é um importante componente da atividade muscular.

Este elemento é um metal de coloração branco-prateada, muito reativo capaz de tornar o meio alcalino e é um dos metais que apresenta menor densidade.

3 – Materiais e Métodos

3.1 Caracterização geral da área em estudo

Vitória da Conquista está situada no sudoeste do estado da Bahia, com coordenadas geográficas de $14^{\circ} 50' 19''$ de latitude sul e $40^{\circ} 50' 19''$ de longitude oeste, possui altitude média de 950 metros e 3743 Km² de área. A sua população, estimada pelo IBGE em 2006 é de aproximadamente, 260 mil habitantes. Sendo a mais importante cidade do sudoeste da Bahia, destaca-se pelo comércio, indústria e pela agricultura bem desenvolvida. Nas últimas décadas, o município vem sofrendo um grande incremento populacional, o que demandaria um planejamento urbano adequado no sentido de evitar uma série de problemas ambientais e características que resultem em degradação e impacto ambientais. O sítio urbano de Vitória da Conquista localiza-se no centro da micro bacia do rio Verruga.

Inicialmente, a expansão urbana direcionou-se para as áreas próximas das nascentes e, posteriormente, ao longo do curso de água do rio, cujo leito encontra-se canalizado no percurso que atravessa o centro comercial da cidade, conforme esquematizado na figura 6.



Figura 3 - Mapas geográficos de localização do município de Vitória da Conquista – Bahia, Brasil

O clima da região é tropical, apresenta Floresta Estacional decidual, em contato com a Caatinga e a Floresta estacional. Verifica-se o predomínio da Mata de cipó e relevo característico atravessado pelas águas em estudo é formado pelo Piemonte Oriental do Planalto de Vitória da Conquista, abrangendo também o Planalto dos Geraizinhos, assim como patamares do Médio rio de Contas. Litologicamente a região é formada por depósitos eluvionares e coluvionares, gnaisses, metatexitos.

3.2 Procedimentos de Coleta das amostras de água e sedimento.

As amostras foram coletadas em sete pontos distribuídos no curso do rio Verruga, entre a nascente, em Vitória da Conquista - BA e a serra do Marçal no município de Itambé-Ba, correspondente a um trecho de aproximadamente 36 km. O ponto P1 - nascente do Córrego Verruga, localiza-se em uma reserva florestal à montante da cidade de Vitória da Conquista. Os pontos P2, próximo ao horto florestal de Vitória da Conquista e P3 estão localizados na zona urbana à montante e jusante de uma estação de tratamento de esgoto sanitário, respectivamente. Os pontos P4, P5 e P6 localizam-se na zona rural à jusante ao centro urbano da cidade e o P7, localiza-se próximo à rodovia BA-263, na Serra do Marçal, em um desnível de 90 metros em comparação com o ponto 6 (figura 4 e quadro 1).

Os pontos de amostragem foram selecionados, estrategicamente, a montante e a jusante dos lançamentos de esgotos sanitário urbano e rural, unidade de tratamento de água e atividades agropecuárias (zona rural) do município de Vitória da Conquista - BA. A seguir, são apresentadas as figuras de 7 a 13 e suas respectivas denominações.

As coletas foram realizadas no período da tarde, entre 13 horas e 18 horas, aproximadamente. Foram feitas três coletas ao longo do período: 24/10/2005 (estação seca), 19/04/2006 (final da estação chuvosa) e 21/11/2006 (período da estação chuvosa). Para escolha dos períodos de realização das coletas, levou-se em consideração a possível influência dos índices pluviométricos da região (média anual: 800 mm), sobre os parâmetros analisados no presente trabalho (variações sazonais).

As coletas de água consistiram em uma amostragem de água superficial no leito do rio, ao passo que as de sedimentos foram efetuadas no mesmo local, com auxílio de um tubo de PVC e acondicionados em sacos plásticos, devidamente esterilizados.

As amostras de água destinadas aos estudos foram colocadas em frascos de polietileno com um litro de capacidade. As amostras foram, após a coleta, vedadas e acondicionadas em caixas de isopor e levadas, imediatamente, para o laboratório de análise química da UESB.

A avaliação da dinâmica do processo de sedimentação de metais ao longo do rio Verruga foi realizada através da variação das concentrações de Zn, Pb, Cd, Cu, Ca, Mg, Ni, Na e K dissolvidos nas águas e presentes nos sedimentos do rio Verruga nos pontos de coleta, entretanto, não foi possível a obtenção de sedimentos em alguns pontos, após ter sido destorroado e passado por peneira de 250 mesh . O Quadro 1 traz o histórico das coletas realizadas durante o desenvolvimento do projeto.

Quadro 1 – Tipo de coleta nos pontos selecionados para avaliação

Data	Pontos Amostrados	
	Água	Sedimento
Out/2005	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7	P5, P6, P7
Abr/2006	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7	P3, P4, P6, P7
Nov/2006	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7	P2, P3, P4, P5, P6

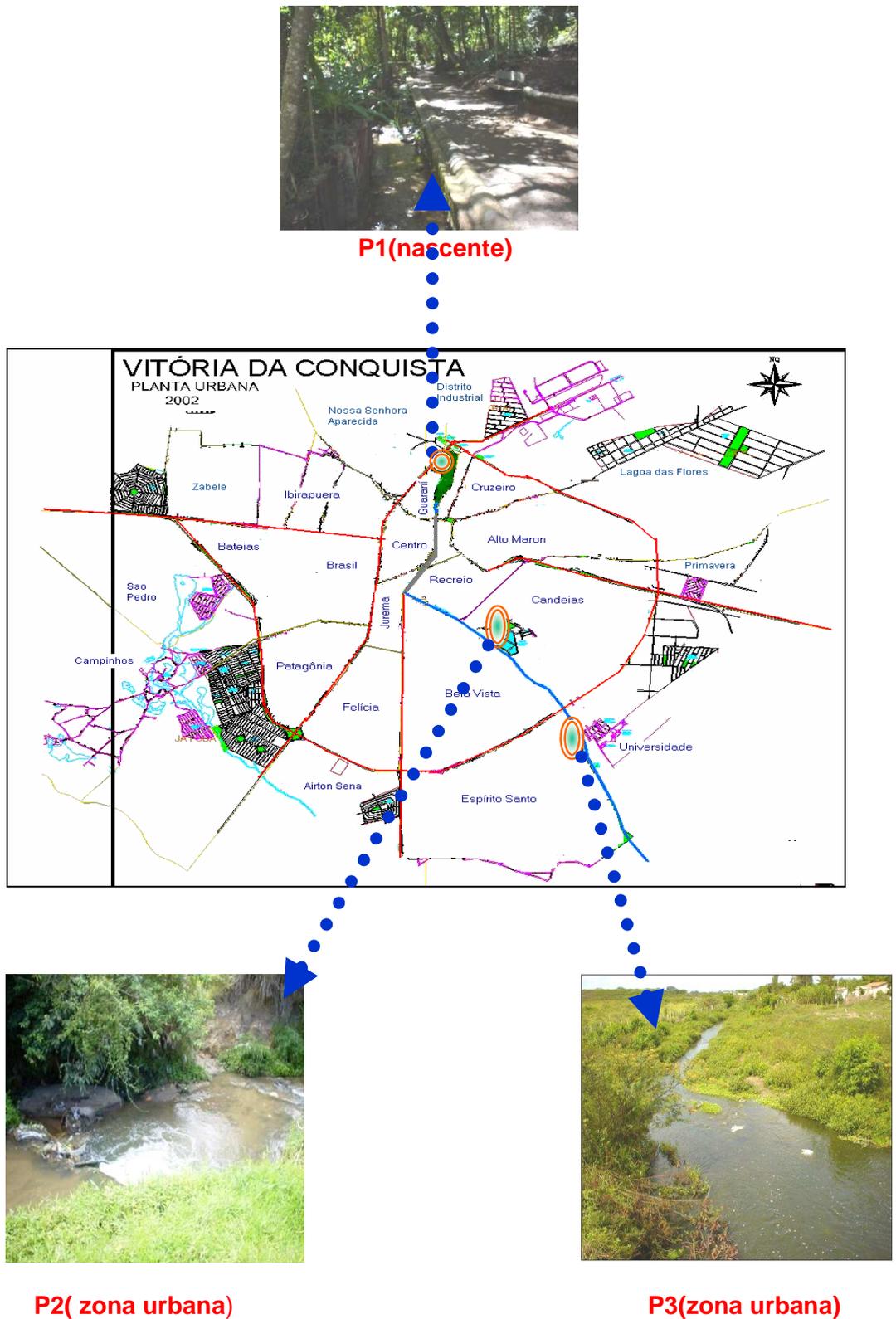


Figura 5- Adaptado de:Planta baixa da zona urbana de Vitória da Conquista - BA

3.3 Coordenadas Geográficas dos Pontos de Amostragem

O quadro 2 mostra as coordenadas geográficas e valores de altitude de cada ponto de amostragem ao longo do Córrego Verruga, no município de Vitória da Conquista - Ba. Os dados foram obtidos por meio de um aparelho de GPS modelo ETREX-GERMIN.

Quadro 2 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragens, obtida por GPS.

PONTOS	ALTITUDE (m)	COORDENADAS GEOGRÁFICAS (UTM)	AMOSTRAGENS
P1	933	0302237 E 8358432 N	ÁGUA E SEDIMENTO
P2	874	0302407 E 8355621 N	ÁGUA E SEDIMENTO
P3	843	0305409 E 8352205 N	ÁGUA E SEDIMENTO
P4	841	0306371 E 8349991 N	ÁGUA E SEDIMENTO
P5	830	0306491 E 8349863 N	ÁGUA E SEDIMENTO
P6	793	0308023 E 8347875 N	ÁGUA E SEDIMENTO
P7	703	0313050 E 8333630 N	ÁGUA E SEDIMENTO



Figura 6 – Ponto de coleta 1: nascente do Córrego Verruga em uma reserva florestal à montante da cidade de Vitória da Conquista



Figura 7 – Ponto de coleta 2: próximo ao horto florestal da cidade de Vitória da Conquista



Figura 8 – Ponto de coleta 3: zona urbana à jusante de uma estação de tratamento de esgoto sanitário da cidade de Vitória da Conquista



Figura 9 – Ponto de coleta 4: zona rural à jusante ao centro urbano da cidade de Vitória da Conquista

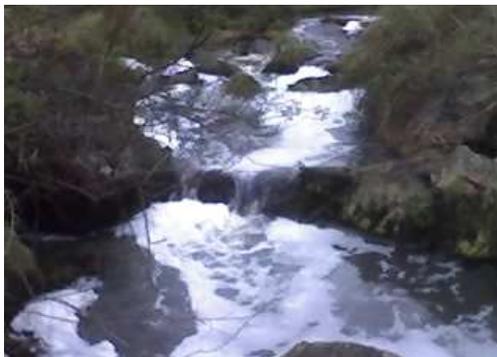


Figura 10 – Ponto de coleta 5: zona rural à jusante ao centro urbano da cidade de Vitória da Conquista



Figura 11 – Ponto de coleta 6: zona rural à jusante ao centro urbano da cidade de Vitória da Conquista



Figura 12 – Ponto de coleta 7: à rodovia BA-263, na Serra do Marçal, em um desnível de 90 metros em comparação com o ponto 6

3.4 Metodologia analítica utilizada para análise dos metais nas amostras do Sedimento

3.4.1 Extração sequencial

Uma das ferramentas para avaliar o comportamento dos metais traços no sedimento é a utilização dos chamados métodos de extração seqüencial (especiação). Conceitualmente, os metais contidos em um material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas e podem ser seletivamente, extraídos por meio do uso de reagentes apropriados.

A extração seqüencial de metais pesados em sedimentos consiste num método de especiação química destes elementos. As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, a fitotoxicidade, a dinâmica de metais traços e as transformações entre as diferentes formas químicas em solos e sedimentos poluídos ou agricultáveis³⁹.

A especiação química é definida como um processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases presentes no material ou se trata da identificação daquelas. Sabe-se que diferentes métodos de especiação são propostos na literatura sendo que a maioria dos estudos baseia-se no método proposto por Tessier et al⁵⁵.

A extração seqüencial introduzida por Tessier et al⁵⁵ foi criada para a determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve o seu uso estendido para solos contaminados^{55, 56}. Na seqüência de reagentes utilizados no método de Tessier, determinam-se as seguintes frações: trocável; a ligada a carbonatos; a ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês; a ligada à matéria orgânica e residual. Os reagentes da fração carbonato, originalmente utilizados para a solubilização de metais na forma de carbonatos presentes nos sedimentos, em solos oxídicos (intemperizados e ácidos), extraem os metais ligados eletrostaticamente aos componentes do solo ou sedimentos e/ou fracamente adsorvidos⁵⁷. A extração dos metais ligados aos oxi-hidróxidos nesse método não especifica a qual tipo de óxido estaria ligado e nem o seu grau de cristalinidade.

Outro método utilizado na extração seqüencial, porém menos citado pela literatura, é proposto por Miller⁵⁸, desenvolvido para solos contaminados com metais pesados e apresenta as seguintes frações: solúvel, trocável (com sal neutro),

adsorvido especificamente, ácido solúvel, ocluso em óxido de manganês, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual⁵⁸. Neste contexto, pode-se inferir que os procedimentos utilizados possuem certas semelhanças, embora apresentem características peculiares.

Entretanto, estudos têm demonstrado que as informações são praticamente concordantes^{5, 20}. Na extração seqüencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes chamados de extratores, com a intenção específica de dissolver as diferentes espécies dos sedimentos. Cada extrato seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior⁴⁵.

Os extratores parciais podem ser classificados como: concentrados de eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes oxidantes e ácidos, minerais fortes⁴⁵.

É importante salientar que a amostragem, o armazenamento e a manipulação da amostra são tarefas que se mostram as mais difíceis no processo de especiação química. O maior obstáculo neste procedimento consiste no fato de que muitas espécies são instáveis termodinamicamente e o simples ato de coletar uma amostra e isolar a espécie de sua matriz pode vir a alterá-la. A informação pode, então, ser irreversivelmente perdida⁴⁶. Desse fato, resulta a necessidade de preservar a integridade das espécies a serem medidas ao longo de todo o processo analítico, desde a amostragem até a medição final. Esta constitui a essência do desafio de que é a extração seqüencial (especiação).

As demandas desta análise de especiação são crescentes e provenientes de outras áreas para além da ambiental, tais como o controle do processo industrial, a indústria alimentícia e farmacêutica. Diversas técnicas de detecção são usadas para a determinação dos metais traços nas frações de amostras, previamente separadas da matriz sob investigação, no caso, extratos de sedimentos de rio. Entre elas, uma das mais utilizadas é a espectrometria de absorção atômica, com diferentes atomizadores, tais como chama (FAAS), forno de grafite (ETAAS), vapor frio (CVAAS) e geração de hidretos (HGAAS). A escolha de uma determinada técnica depende, principalmente, da acuracidade e sensibilidade necessárias, da matriz de onde se obtém a amostra do elemento de interesse e também dos custos de tal processo⁴⁷.

As técnicas de espectrometria atômica são muito sensíveis e seletivas para a determinação dos metais e, particularmente, para os estudos da especiação

atômica, uma vez que a maioria dos laboratórios envolvidos com o monitoramento tem um equipamento de absorção atômica disponível.

3.4.2 Espectrometria de absorção atômica (AAS)

Quando uma solução com um sal metálico ou que utilize outro composto metálico for aspirado por uma chama (por exemplo, a do acetileno queimando no ar), forma-se um vapor que contém átomos do metal. Alguns desses átomos podem ser promovidos a um nível de energia suficientemente elevado para que ocorra a emissão da radiação característica do metal. Um grande número de átomos gasosos metálicos, no entanto, permanece normalmente num estado não excitado, ou seja, no estado fundamental. Os átomos, no estado fundamental, podem absorver energia radiante que tenha um comprimento de onda específico da sua ressonância; este comprimento de onda é, em geral, o comprimento de onda da radiação que os átomos emitiriam se fossem excitados acima do estado fundamental.

Por isso, se a luz do comprimento de ressonância passar por uma chama que contém átomos no estado gasoso, parte da luz será absorvida e o grau desta absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presente na chama. Este é o fundamento em que se baseia a espectrometria de absorção atômica (EAA e a sigla internacional é AAS)²⁹.

3.4.3 Procedimento utilizado para extração e determinação dos metais no sedimento

Pesou-se 1,0 g de cada amostra de sedimento, transferiu-se para um tubo de centrífuga e adicionaram-se os extratores, água ultrapura e acetato de amônio. Entretanto foi utilizado 0,5 g para o extrator USEPA-3050, conforme mostra o fluxograma das etapas de extrações seqüenciais, representado na figura 14. Utilizou-se o método proposto por Tessier et al.⁵⁵, com modificações de alguns extratores. Os experimentos, conduzidos em triplicatas, foram iniciados com a extratora água ultrapura e centrifugado a 2000 rpm por 30 minutos. Em seguida, procedeu-se a filtração por papel de filtro, lavando-se as membranas com água ultrapura. Na seqüência, as extrações foram realizadas da mesma forma, utilizando-se os extratores acetato de amônio pH 7,0 e o método USEPA 3050.

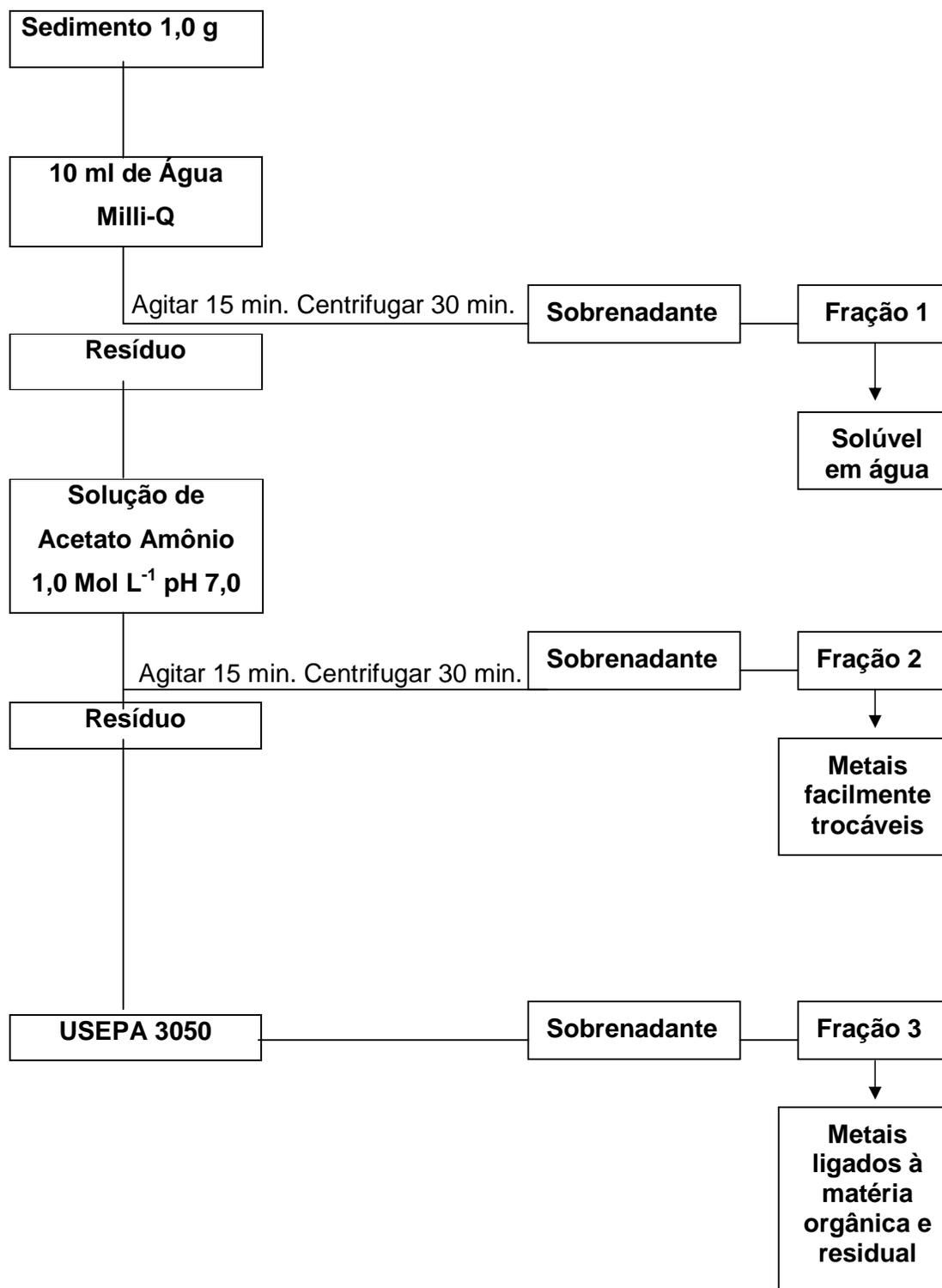


Figura 13 - Fluxograma da extração seqüencial, aplicado ao sedimento do Rio Verruga.

3.5 Reagentes e Soluções

Para a determinação de metais, as soluções estoque foram preparadas a partir de soluções padrão de concentração 1000 mg.mL^{-1} e água deionizada purificada através do sistema Milli-Q (Millipore) até alta pureza (resistividade $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) e acondicionadas em frascos de polietileno pré-lavados com HNO_3 10%. As soluções de trabalho foram obtidas por diluição das soluções estoque. Um branco foi preparado com HNO_3 1% em água deionizada e estocado da mesma forma. Para obtenção das curvas analíticas as soluções de referência foram preparadas por diluição serial das soluções estoque 1000 mg mL^{-1} em água deionizada.

Todos os demais reagentes utilizados foram de alta pureza e as soluções foram preparadas utilizando-se água ultrapura (Milli-Q, Millipore®) produzida a $18,5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

3.6 Instrumentação

As análises de metais e nutrientes foram realizadas por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), modelo Analyst 200 (USA) equipado com corretor de background de deutério. O sistema de aquisição de dados foi gerenciado por microcomputador acoplado à absorção atômica e, como fonte de radiação foi empregada lâmpada de cátodo oco dos respectivos metais.

As análises físico-químicas foram realizadas utilizando-se: pHmetro de bancada Digimed, modelo DM 20; condutivímetro de bancada CAAL, modelo CA-150; medidor de oxigênio dissolvido digital portátil, Homis - modelo 914; turbidímetro digital de Bancada, modelo TD-200; mesa agitadora 109 TCM – nova ética e centrífuga 011 D - EVLAB

3.7 Métodos de análise Multivariada

Sistemas ambientais e ecológicos apresentam natureza complexa. A poluição química é observada como aumento nas mudanças das concentrações relativas entre compostos químicos e requer medidas de muitas variáveis simultaneamente em um grande número de amostras. Para interpretar os dados utiliza-se análise estatística. Existem diversos tipos de técnicas de estatística multivariada, com muitas aplicações. Num primeiro instante estes métodos podem ser classificados em dois tipos principais: os métodos de análise exploratória e os métodos de calibração multivariado. A aplicação de um ou de outro método, ou até mesmo da combinação dos dois.

O objetivo dos métodos de análise exploratória é fazer a avaliação inicial dos dados para verificar que tipo de informação é possível extrair deles, e assim definir as diretrizes para um tratamento mais aprofundado, isto é feito através da utilização de algoritmos que permitem reduzir a dimensão dos dados, ou organizá-los numa estrutura que facilite a visualização de todo o conjunto, de forma geral. Para realizar esta análise inicial, os dois métodos estatísticos mais conhecidos, são: Análise de Componentes Principais (PCA)⁷ e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA).

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi o método utilizado no presente estudo, sendo uma técnica de estatística multivariada que tem por objetivo reduzir a dimensão de dados originais permitindo a fácil visualização da informação mais importante em um número menor de fatores ou componentes principais. A PCA é o ponto de partida para vários métodos de análise multivariada, e tem tido as mais variadas aplicações em: Química de Alimentos, na alocação de fontes de contaminação, em trabalhos de Química Ambiental⁴⁸.

Malinowski⁵⁹ foi quem primeiro utilizou a PCA para o tratamento de dados químicos, ainda com o nome de Análise de Fatores Principais⁵⁹, isto ainda no final de década de 60, poucos anos depois inúmeros trabalhos sobre as diferentes aplicações deste método na resolução de problemas químicos foram publicados⁶⁰.

Na PCA as coordenadas das amostras são escritas num sistema de eixos, mais conveniente à análise dos dados, chamados de componentes principais ou fatores¹⁶. Neste sistema de eixos, cada uma das componentes principais é gerada a partir da combinação das variáveis originais, e são ortogonais entre si, ou seja, são completamente não correlacionadas.

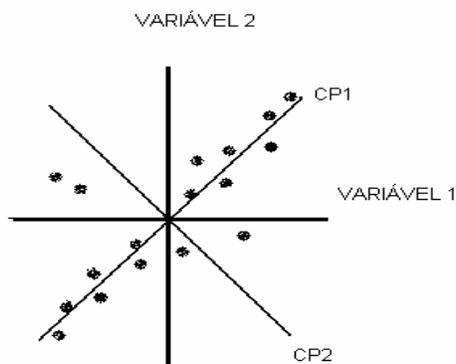


Figura 14- Gráfico dos dados num sistema Bidimensional com eixos das variáveis 1 e 2 e CP1 e CP2

Um procedimento básico para melhorar a análise de modo a reduzir a dimensão dos dados é a escolha do número de componentes principais a serem utilizados na descrição do sistema. Observando a figura 14, onde é possível observar os dados estão mais espalhados ao longo da primeira componente principal, que agrupa as variáveis que estão mais correlacionadas. Isto significa que as variáveis originais com maior peso na combinação linear das primeiras componentes principais descrevem a direção da maior variação dos dados. Isto quer dizer que a primeira componente principal descreve uma maior quantidade de informação que a segunda, que descreve mais que a terceira e assim por diante. A escolha do número de componentes principais permite descrever até mais de 90% da variância dos dados com um número muito menor de fatores do que das variáveis originais⁷.

A escolha das componentes principais a serem utilizadas na descrição dos dados é feita levando-se em conta a porcentagem de variância descrita pelas CPs e a variância residual.

A Análise Hierárquica de Agrupamento (HCA) é outra técnica de análise exploratória tem como objetivo observar a formação de agrupamentos naturais das

amostras a partir das suas similaridades, mas numa estrutura hierárquica em que as amostras são colocadas num sistema de grupos e subgrupos dependendo do grau de similaridade. Para entender melhor como isto acontece pode-se fazer uma analogia com a forma como os seres vivos são classificados em Biologia. Segundo suas similaridades: Reino, Filo, Ordem, Família, Gênero e Espécie, esta classificação agrupa os seres vivos em diferentes classes segundo uma ordem hierárquica baseada nos aspectos morfológicos comuns.

Na HCA, esta estrutura é organizada na forma de um gráfico bidimensional chamado Dendograma, onde é possível observar as correlações e similaridades entre as amostras. A HCA pode ser igualmente aplicada nas variáveis para analisar as similaridades e correlações⁷.

A similaridade entre as amostras é avaliada medindo-se inicialmente as distâncias entre os pares de amostras e colocando no mesmo agrupamento aquelas amostras com menores distâncias entre si. A seguir a distância entre estes pequenos agrupamentos é medida e estabelecem-se então novos agrupamentos e assim por diante até que todas as amostras tenham sido enquadradas neste ou naquele grupo (segundo diferentes graus de similaridades). Desta forma, a verificação dos agrupamentos é iniciada a partir de cada amostra individualmente, em direção ao conjunto total, e não ao contrário, do conjunto para o indivíduo. Isto permite observar os diferentes graus de similaridades entre as amostras, desde os mais gerais até aqueles mais específicos.

É importante salientar que aplicações de interessante da Análise Hierárquica de Agrupamentos tem sido publicada, como o trabalho de Ferreira et al. (1999), em que os autores empregam esta técnica na caracterização da costa noroeste do estado de São Paulo, a partir de um estudo das variações sazonais da composição química e de alguns parâmetros físico-químicos das águas marinhas; ou em que a técnica é empregada no estudo da composição de algumas frutas; e ainda em Salau et al. (1977) , que utiliza HCA para caracterizar uma região de acordo com as diferentes fontes de poluentes existentes⁶.

4 - Resultados e discussão

4.1 Comportamento de Ca, P, Cl⁻ e Mg no ambiente em estudo

Estudos preliminares foram realizados em amostras de água coletadas durante um período de 11 (onze) dias consecutivos, em três pontos do rio Verruga localizados no perímetro urbano: P1 (nascente do córrego), P2 (zona de recebimento das águas pluviais e esgoto) e P3 (ponto localizado a uma distância de 4 km a jusante da estação de tratamento da Companhia de Saneamento do Estado da Bahia - EMBASA), através de determinações dos níveis de Ca, Mg, PO₄³⁻ e Cl⁻, medidas de pH e condutividade elétrica. O quadro 3 apresenta os valores médios, mínimos e máximos das concentrações dos íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺, PO₄³⁻, Cl⁻, medidas de pH e condutividade elétrica de 33 amostras de água coletadas, em três pontos do córrego Verruga localizados no perímetro urbano. Os parâmetros que apresentaram a maior variação em suas concentrações foram o Na⁺ e Cl⁻ (16,41- 75,74 mg L⁻¹ e 11,34 - 162,60 mg L⁻¹, respectivamente).

A presença do Na⁺, eleva o pH, determina o grau de salinidade e aumenta a condutividade elétrica (68,10 - 933,00 μS cm⁻¹).

Quadro 3 – Parâmetros estatísticos para atributos de qualidade química da água nos pontos P1, P2 e P3, média de 11 coletas (setembro de 2005), de 33 amostras.

Variável	Unidade	Mínimo	Máximo	Médio	Desv. Pad.
pH	----	6,15	7,57	6,94	0,0730
CE	μS cm ⁻¹	68,10	933,00	525,59	61,752
Na ⁺	mg L ⁻¹	16,41	75,74	50,18	4,443
K ⁺	mg L ⁻¹	0,10	22,64	12,73	1,607
Ca ²⁺	mg L ⁻¹	2,40	27,20	15,62	1,606
PO ₄ ²⁻	mg L ⁻¹	0,16	1,30	0,62	0,0414
Cl ⁻	mg L ⁻¹	11,34	162,60	95,02	11,255

As determinações químicas foram realizadas em triplicata para cada amostra por método titulométrico para o Cl^- , Ca e Mg e espectrofotométrico para o PO_4^{3-} . Todos os valores obtidos foram considerados para construção da matriz de dados.

A análise e interpretação dos dados foram realizadas utilizando-se um método quimiométrico de análise hierárquica das variáveis (programa estatístico SPSS).

A matriz de semelhança dos coeficientes de correlação usados para análise de agrupamentos entre variáveis e o dendograma da figura 15, discriminam duas diferentes zonas de amostragem: a primeira zona mais estável P1 (nascente do Córrego Verruga); as amostras dessa região caracterizam-se por apresentar os mais baixos níveis de concentração das espécies estudadas e por não sofrer variações significativas de suas concentrações, mesmo em dias chuvosos, em que a nascente do córrego Verruga encontra-se protegida. A segunda zona menos estável formada pelos pontos P2 e P3 apresentam elevados níveis de concentrações dos parâmetros estudados, ocorrendo variações significativas em suas concentrações nos finais de semana e principalmente nos dias que apresentam altos índices pluviométricos que pode ser atribuído ao fato dessas zonas receberem aportes de esgoto sanitário e drenagem de águas pluviais.

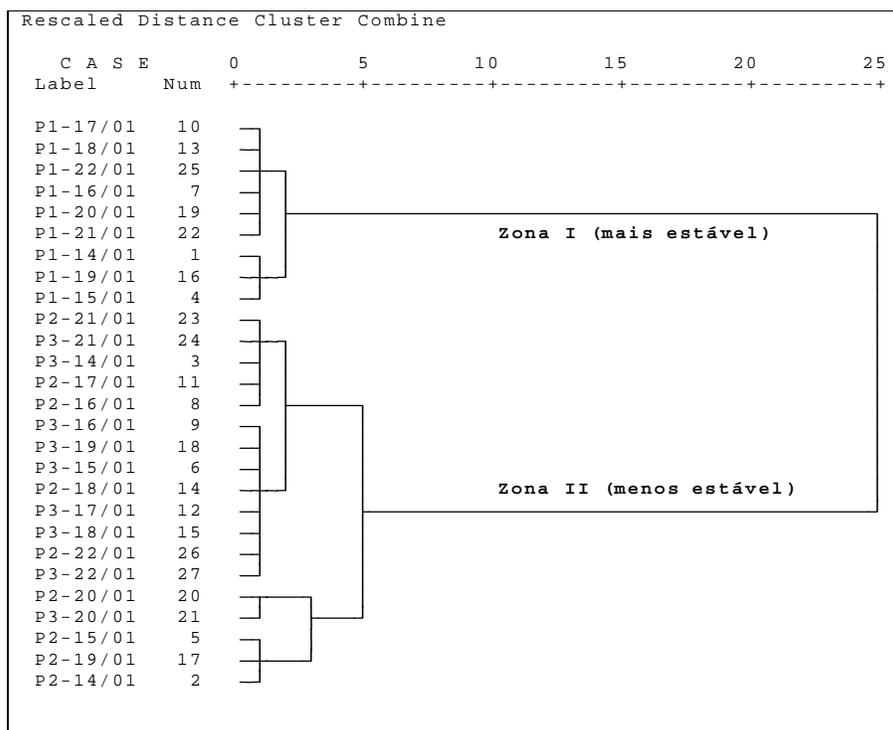


Figura 15 - Dendrograma de análise de cluster entre variáveis nas amostras de água coletadas por um período de onze dias consecutivos em setembro de 2005.

A influência da atividade urbana na qualidade das águas do córrego Verruga evidencia-se com base na redução dos teores de Na^+ , Cl^- e medidas de condutividade elétrica observadas nas amostras coletadas segunda-feira nos pontos P2 e P3, quando comparado com as coletas realizadas nos demais dias da semana, conforme mostram os gráficos da figura 16. O declínio dos valores das concentrações na segunda-feira é um reflexo da redução da drenagem dos resíduos urbanos provocados pela diminuição do movimento de pessoas e trânsito de veículos no centro comercial da cidade que ocorre nos finais de semana. Com relação ao ponto P1, pode-se observar que os teores de Na^+ , Cl^- e as medidas de condutividade elétrica avaliadas nas onze amostras coletadas nos diferentes dias da semana apresentaram-se concordantes.

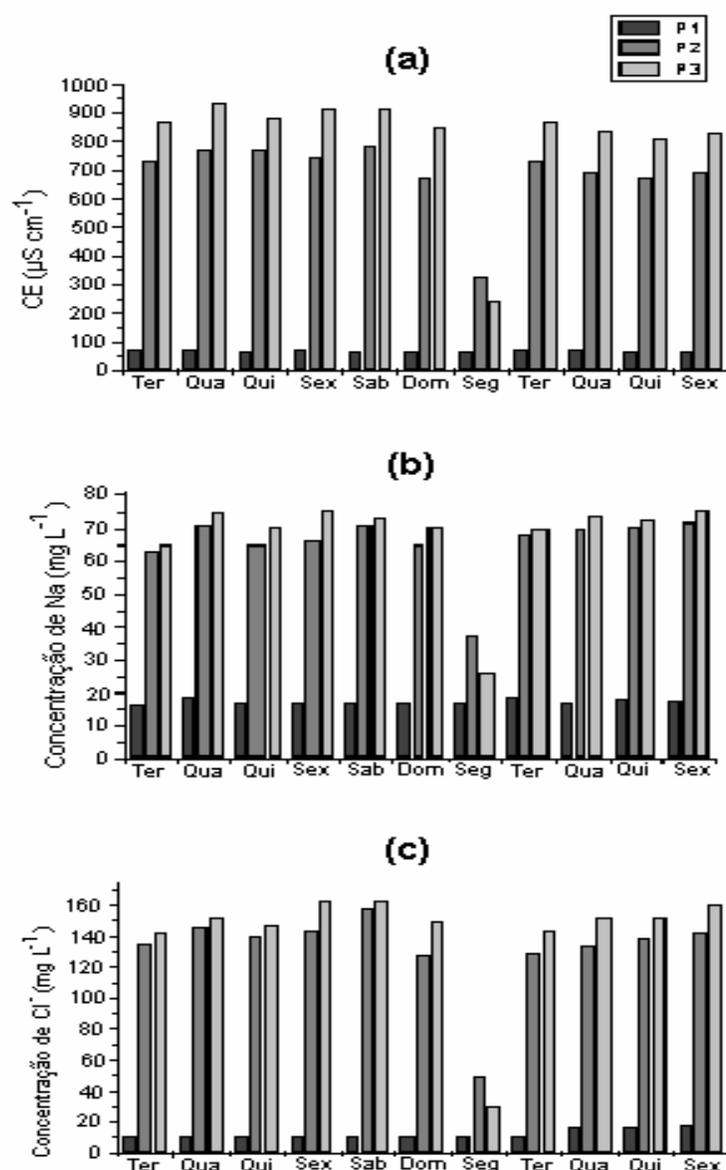


Figura 16 - Gráfico da medida de condutividade elétrica (a), concentração Na^+ (b) concentração de Cl^- (c), para as amostras de água coletadas durante onze dias.

4.2 Avaliação das amostras de água coletadas em out./2005, abr./2006 e nov./2006.

Os elementos Na, K, Ca e Mg são de maior abundância nas águas superficiais e encontram-se associados principalmente ao Cl^- , HCO_3^- , e em menor quantidade com CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e NO_3^- , formando sais altamente solúveis.

Os dados obtidos da concentração média referente aos elementos Na, K, Ca e Mg, medidas de pH, temperatura, oxigênio dissolvido e sólidos totais encontram-se nas quadros 4 ; 5 e 6, para as referidas coletas.

Quadro 4 - Valores de pH, oxigênio dissolvido ($\mu\text{g dm}^3$), temperatura, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$), STD e as concentrações de metais em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ca, Mg, Na e K das águas do Córrego Verruga coletadas em outubro/2005

Parâmetro	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T°C	21	22,5	27	25	25	25	24
Ox. Dissolv.	8,8	6,5	6,7	7,2	7,9	6,8	7,4
pH	6,68	6,60	7,07	7,08	7,23	7,09	6,77
CE	103,3	789,4	1002	1130	1151	1041	141,1
STD	52,00	389,4	435,9	550,8	564,8	509,1	70,30
Ca	0,00	11,22	10,02	12,15	11,81	10,72	3,69
Mg	0,00	12,52	11,09	12,72	12,57	11,49	3,90
Na	9,66	72,00	75,69	86,07	86,82	78,16	21,40
K	0,00	14,88	20,01	16,96	17,17	18,75	1,20

Quadro 5 - Valores de pH, oxigênio dissolvido ($\mu\text{g dm}^3$), temperatura, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$), STD e as concentrações de metais em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ca, Mg, Na e K das águas do Córrego Verruga coletadas em abril/2006

Parâmetro	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T°C	22	23	26,5	25	25	25	23,5
Ox. dissov.	9,0	7,1	6,6	7,1	8,0	6,8	7,3
pH	6,52	6,34	6,77	6,89	7,15	6,98	7,11
CE	108,6	722,9	884,0	1111,0	1128,0	959,9	157,2
STD	54,9	326,7	415,4	490,1	497,0	407,1	80,5
Ca	0,404	20,438	20,880	22,205	21,965	18,826	4,002
Mg	0,687	0,090	1,115	0,000	3,306	0,234	0,774
Na	12,574	22,546	20,428	25,105	26,253	18,310	6,661
K	0,000	3,141	2,805	3,085	3,926	3,366	2,085

Quadro 6 - Valores de pH, oxigênio dissolvido($\mu\text{g dm}^3$), temperatura, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$), STD e as concentrações de metais em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ca, Mg, Na e K das águas do Córrego Verruga coletadas em novembro/2006

Parâmetro	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
T°C	23,7	24,4	26,0	25,5	25,2	24,9	25,3 ^o
Ox.dissolv.	9,0	6,8	6,9	7,4	8,1	7,1	7,2
pH	6,14	6,47	6,72	6,94	7,10	7,30	7,64
CE	377,1	631,3	782,2	807,0	978,0	870,0	274,0
STD	226,4	382,0	489,1	495,2	508,7	453,4	130,1
Ca	7,15	15,35	11,11	13,38	15,84	17,30	4,34
Mg	3,93	5,03	4,65	4,84	4,89	4,94	3,52
Na	34,87	49,84	55,14	55,29	52,16	54,27	19,18
K	25,33	25,40	32,16	31,14	27,70	26,93	6,80

Os resultados das análises das amostras de água obtidos por absorção atômica, com relação ao Ca, Mg, Na e K mostraram que as águas dos pontos 1 e 7 apresentaram teores bem mais baixos que os outros. Os demais pontos mostraram valores muito similares para esses metais. O ponto 1 localiza-se na nascente do Córrego Verruga, em uma reserva florestal, à montante da cidade de Vitória da Conquista antes do lançamento de esgoto sanitário urbano e rural. O ponto 7, próximo à rodovia BA-263, na Serra do Marçal, que devido a um desnível de 90 metros em comparação com o ponto 6, apresenta aeração natural pois existem várias quedas d'água, após o lançamento de esgoto sanitário urbano e rural.

Em relação às concentrações elevadas de Na^+ , verifica-se que em 24/10/05, onde o índice pluviométrico foi de zero a concentração de Na^+ foi a maior (figura 17) em função da elevada taxa de evaporação das águas do rio. Entretanto nos períodos de Abr./05 (índice pluviométrico de 103,5 mm) e nov./06 (índice pluviométrico de 266 mm) as concentrações de Na^+ foram menores (Figuras 18 e 19), quando comparados com o período de menores intensidades de chuvas. É importante salientar que elevados índices pluviométrico também implicam na elevação das concentrações de Na^+ , uma vez que ocorre maior drenagem de esgotamentos sanitários das zonas urbana e rural.

Analisando os valores de condutividade elétrica (CE) dos quadros 4, 5 e 6, parâmetro indicativo de salinidade, e baseando-se nos valores de águas naturais

(entre 10 e 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e águas poluídas (acima de 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$)³⁷, possibilita que as águas do rio Verruga, nos pontos P3, P4, P5 e P6, conforme as concentrações de Na^+ elevadas, poderá desenvolver poluição do rio, nos períodos amostrados, exceto nos pontos P1 e P7.

Nesse contexto 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 para irrigação das culturas do meio agrícola (zona rural) e utilidades gerais pela população (zonas urbana e rural).

Relativo ao cálcio observou-se que a sua concentração, para as amostras coletadas em abril/2006 (pluviometria de 103,5 mm) apresentou valores bem maiores quando comparado com as demais coletas (Out./05 e nov./06). As elevadas concentrações de cálcio encontradas, são provavelmente devido a formação de sais solúveis de cálcio na forma de cloreto em maior quantidade e em menor quantidade como carbonatos, sulfatos e nitratos presentes em águas superficiais (atividades antrópicas).

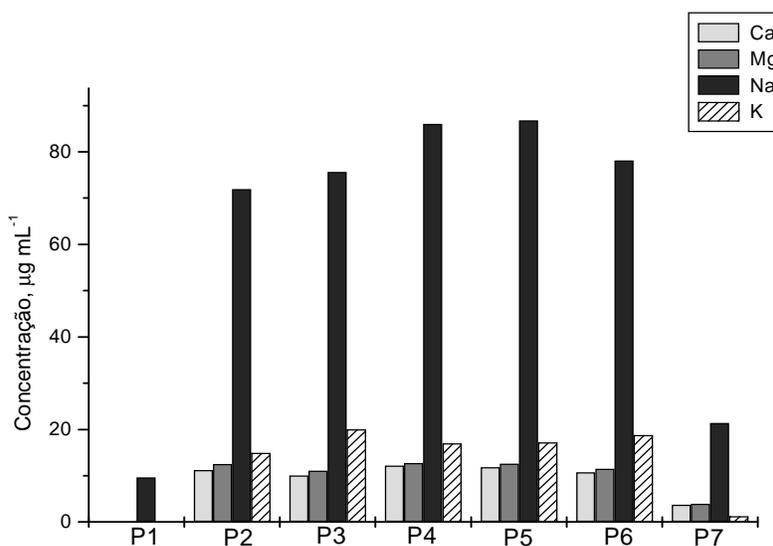


Figura 17 - Concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água nos pontos coletados em out./2005.

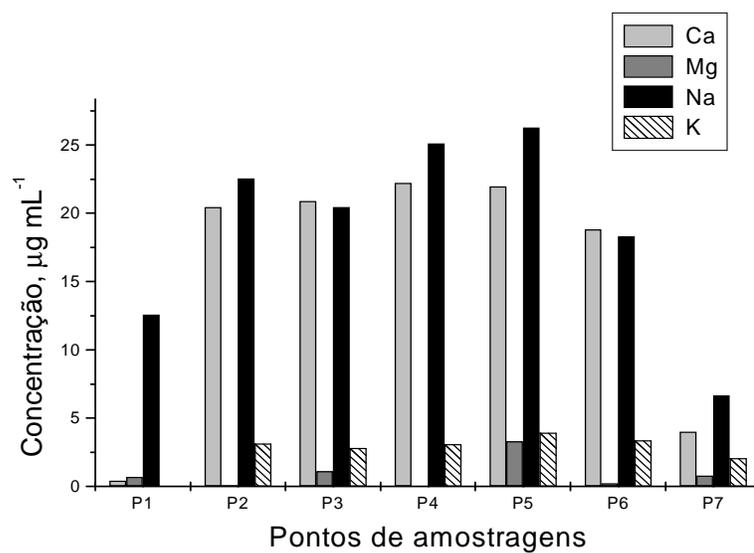


Figura 18 - Concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água nos pontos coletados em abr./2006.

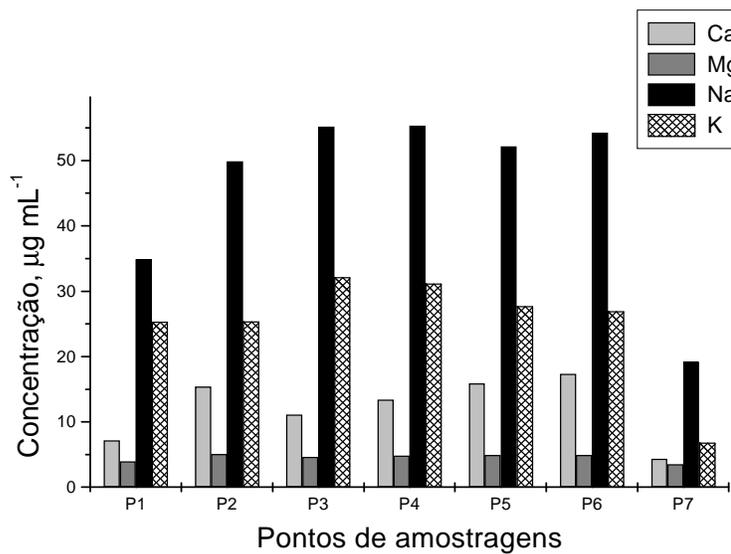


Figura 19 - Concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água nos pontos coletados em nov./2006.

4.3 Análise estatística dos parâmetros estudados das amostras de água

Realizou-se a análise por matriz de semelhança dos coeficientes de correlação usados para análise de agrupamentos entre variáveis e o dendograma da figura 20, que discrimina quatro diferentes agrupamentos. Os três primeiros agrupamentos distinguem os períodos de amostragem (período chuvoso, período seco e final do período chuvoso) para os pontos (P2, P3, P4, P5 e P6) cujas amostras apresentaram os mais elevados níveis de concentrações para os parâmetros estudados. Já o quarto grupo é formado pelas amostras coletadas nos três períodos diferentes nos pontos (P1 e P7 nascente do córrego Verruga e Serra do Marçal, respectivamente) locais que apresentaram os menores valores de concentração das espécies estudadas. As concentrações de Ca, Mg, Na, K, Cu, Zn, Cd, Ni, Fe e Pb, medidas de pH, temperatura, OD, CE e STD apresentaram concordância nos três períodos de amostragem, para os dois pontos de coleta, demonstrando que a qualidade das águas da nascente (P1) e da Serra do Marçal (P7), encontram-se preservadas. A baixa concentração das espécies avaliadas nas águas coletadas na Serra do Marçal indica que neste ponto o processo de autodepuração do rio Verruga ocorre devido ao desnível de aproximadamente 100 metros no percurso das águas do rio provocando um importante processo de aeração e depuração da água do Verruga.

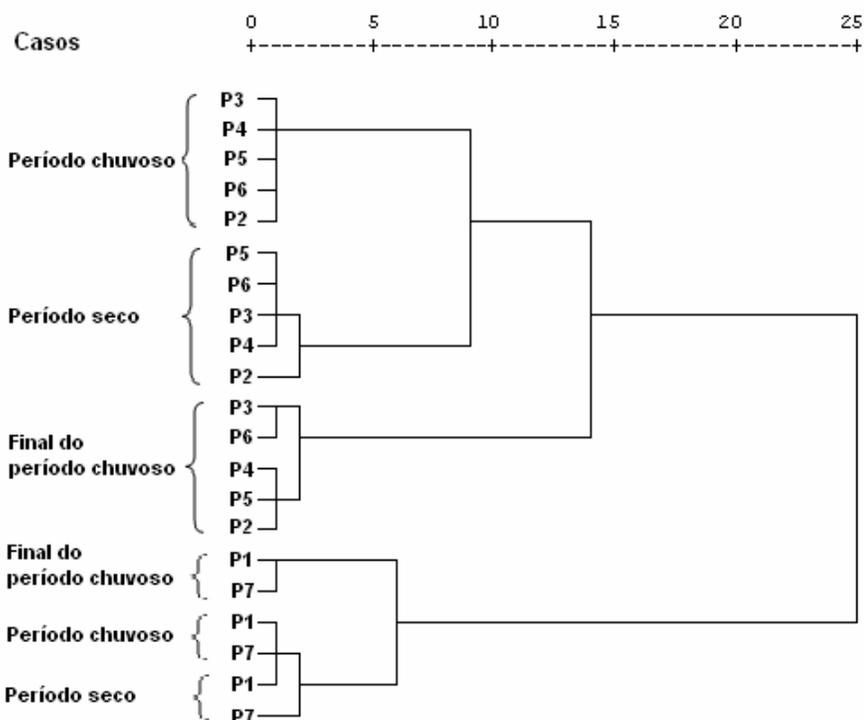


Figura 20 - Dendograma de análise de cluster entre variáveis nas amostras de água coletadas em out./2005, abr./2006 e nov./2006, em pontos distribuídos na zona urbana e rural do rio Verruga.

4.4 Avaliação das amostras de sedimento coletado no rio Verruga.

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 solúveis e disponíveis nas amostras de sedimento coletados nos pontos da área urbana e rural do córrego Verruga.

A quadro 8 apresenta os resultados das extrações das frações solúveis, para o Cu, Zn, Cd, Ni, Fe e Mn e as taxas de extração correspondentes a cada extrator. Os resultados apresentados são valores correspondentes de três repetições.

Quadro 8- Porcentagem do metal solúvel (extraído com água ultrapura) nas amostras de sedimento coletadas na estação chuvosa.

Amostragem	Pontos	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)	Fe (%)	Mn (%)	Cd (%)
Período seco (out./2005)	P5	0,0	0,0	0,0	0,04	0,0	0,0
	P6	0,0	0,0	0,0	0,07	0,0	0,0
	P7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Período chuvoso (nov./2006)	P2	23,26	23,41	0,0	0,04	17,92	54,54
	P3	100	78,57	0,0	0,12	34,53	52,82
	P4	100	100	0,0	0,36	60,51	78,94
	P5	2,64	100	0,0	0,35	66,40	60,78
Final período chuvoso (abr./2006)	P6	100	7,12	0,0	0,32	82,54	68,51
	P3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	P4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	P6	0,0	0,0	0,0	0,01	0,0	0,0
	P7	0,0	0,0	0,0	0,04	0,0	0,0

As avaliações entre os pontos de amostragens de sedimentos coletados apresentam diferenças significativas das concentrações dos metais analisados conforme a quadro 8, entre o período chuvoso (nov./06) e os períodos seco (out./05) e final do período chuvoso (abr./06). Com base na alteração sazonal observa-se que o metal níquel foi o único que não sofreu influência das precipitações pluviais, pois não foi detectado pelo processo de extração seqüencial.

Com relação ao Cu e Zn as suas porcentagens elevadas obtidas nas formas solúveis no período chuvoso, em todos os pontos amostrados, exceto no ponto P5 para o Cu (2,64%) e no P6 para o Zn (7,12%). Estes percentuais elevados podem ser atribuídos à drenagem de esgotamentos sanitários (zona rural e urbana) e atividades agropecuárias (zona rural) do Córrego Verruga.

A respeito do Mn e Cd observa-se que seus percentuais são muito próximos, em praticamente, todos os pontos analisados no período chuvoso, exceto nos pontos P2 e P3 em que os percentuais do Cd solúvel em água são maiores que o Mn, contrapondo com os outros períodos amostrados, onde não foram detectados.

Nesse contexto a presença desses metais detectados no período chuvoso, demonstra que as variações sazonais exercem grande influência sobre a poluição dos sedimentos e das águas superficiais, onde existe uma interface entre sedimento e água, deixando-os biodisponíveis, constituindo em risco para a saúde humana.

Quadro 9 - Concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) de metais no sedimento do rio Verruga, coletados em out./05

Metal	Extrator	P5	P6	P7
Cu	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00
Cu	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00
Cu	EPA-3050	0,243	0,102	0,287
Zn	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00
Zn	NH₄Ac	0,12	0,08	0,09
Zn	EPA-3050	0,331	0,118	0,420
Ca	H₂O ultrapura	0,10	0,65	1,72
Ca	NH₄Ac	45,84	42,20	36,97
Ca	EPA-3050	0,00	0,00	0,00
Mg	H₂O ultrapura	0,12	1,30	0,90
Mg	NH₄Ac	8,99	12,98	10,84
Mg	EPA-3050	23,654	15,971	23,677
Fe	H₂O ultrapura	0,13	0,17	0,00
Fe	NH₄Ac	6,67	0,41	0,16
Fe	EPA-3050	350,156	257,854	373,856
Ni	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00
Ni	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00
Ni	EPA-3050	0,608	0,328	0,470
Mn	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00
Mn	NH₄Ac	0,23	0,83	0,68
Mn	EPA-3050	0,015	0,000	0,000
Cd	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00
Cd	NH₄Ac	0,913	0,00	0,00
Cd	EPA-3050	0,011	0,046	0,017
Na	H₂O ultrapura	0,030	0,00	0,83
Na	NH₄Ac	0,03	0,00	0,83
Na	EPA-3050	53,658	51,056	19,793
K	H₂O ultrapura	4,84	9,37	2,69
K	NH₄Ac	4,62	1,08	2,41
K	EPA-3050	0,00	0,00	4,565

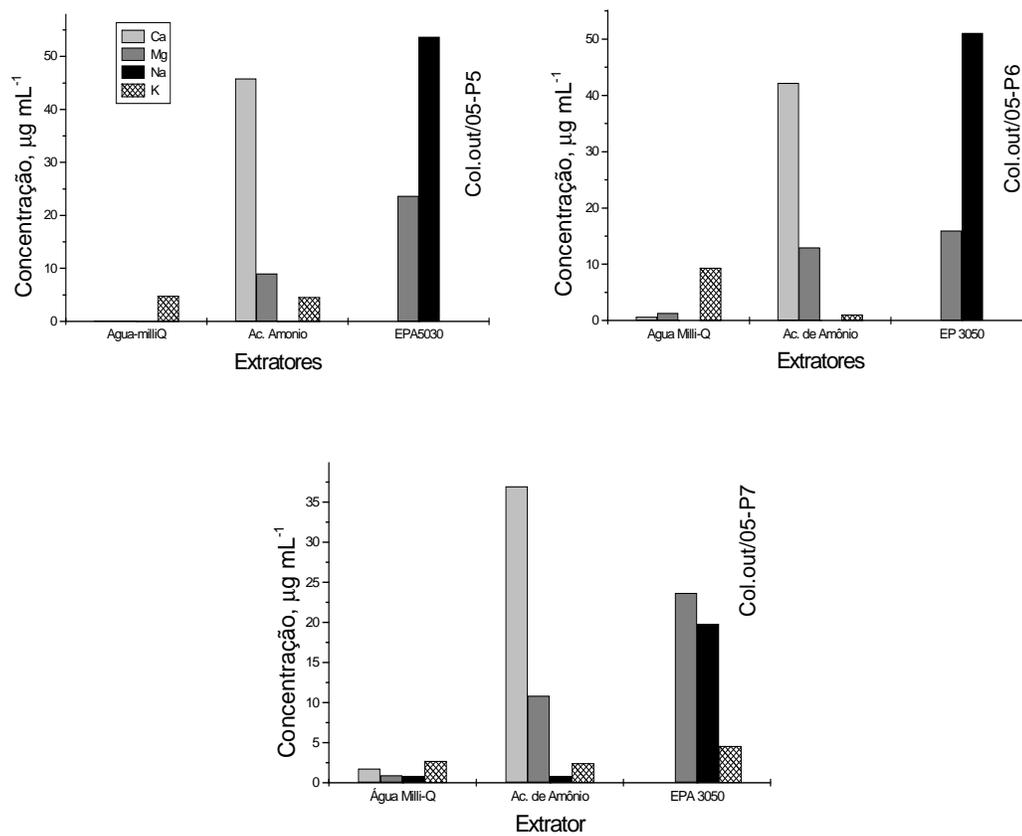


Figura 21 - Gráficos das Concentrações de Ca, Mg, Na e K nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em out./2005.

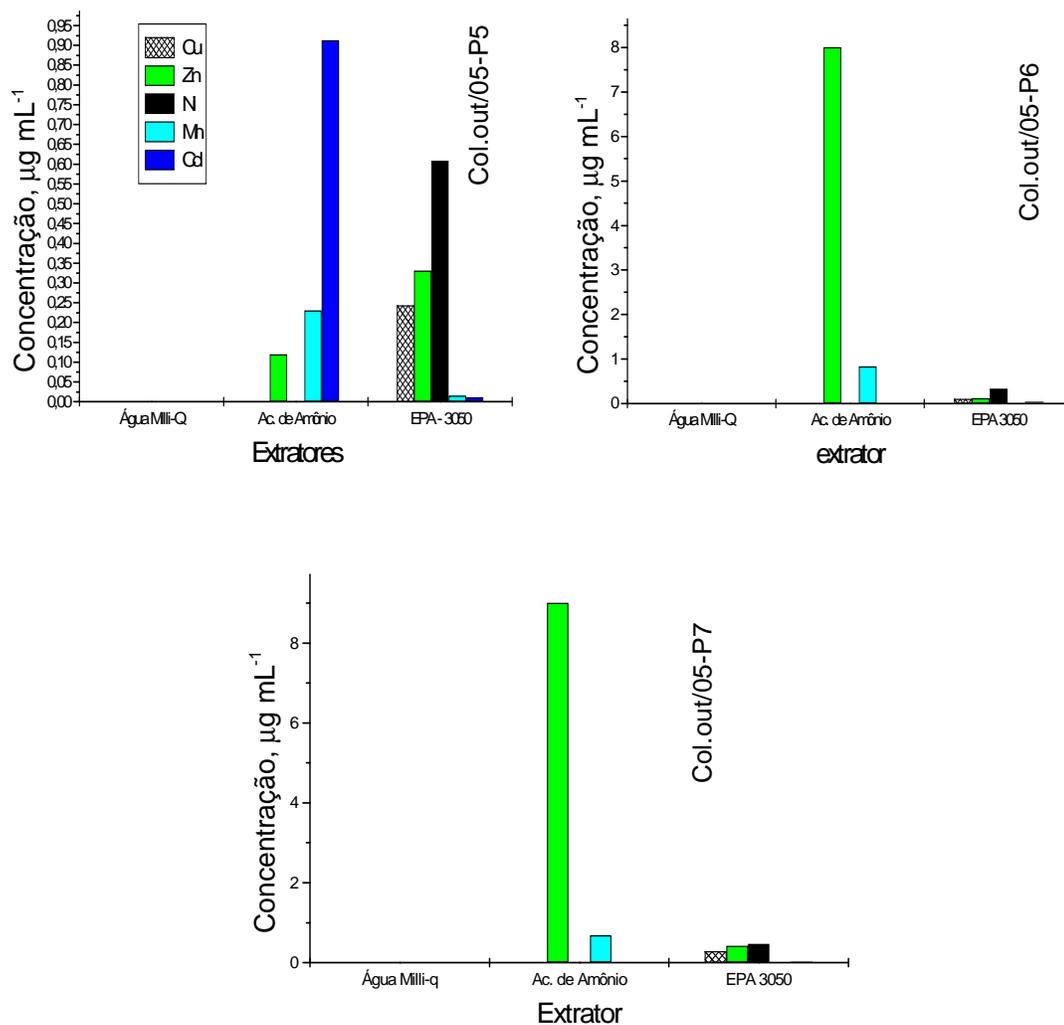


Figura 22 - Gráficos das Concentrações de Cu, Zn, Ni, Mn e Cd nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em out./2005.

Quadro10- Concentrações($\mu\text{g mL}^{-1}$) de metais no sedimento do rio Verruga, coletados em abril./06.

Metal	Extrator	P3	P4	P6	P7
Cu	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	EPA-3050	0,305	0,232	0,155	0,237
Zn	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	NH₄Ac	0,37	0,26	0,09	0,03
Zn	EPA-3050	0,433	0,330	0,604	0,433
Ca	H₂O ultrapura	5,61	1,82	0,68	1,83
Ca	NH₄Ac	68,44	39,34	80,28	40,59
Ca	EPA-3050	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	H₂O ultrapura	1,81	0,60	0,23	0,97
Mg	NH₄Ac	9,41	7,07	15,71	14,63
Mg	EPA-3050	28,521	25,579	24,321	23,421
Fe	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,04	0,02
Fe	NH₄Ac	0,09	0,07	5,08	1,12
Fe	EPA-3050	392,066	295,049	370,295	343,409
Ni	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	EPA-3050	0,469	0,461	0,489	0,484
Mn	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	NH₄Ac	0,49	0,48	1,07	2,80
Mn	EPA-3050	0,159	0,00	0,124	3,154
Cd	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	EPA-3050	0,022	0,022	0,021	0,020
Na	H₂O ultrapura	6,16	5,47	5,26	4,29
Na	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00	0,62
Na	EPA-3050	50,479	54,348	37,740	28,867
K	H₂O ultrapura	5,54	4,78	4,00	2,31
K	NH₄Ac	0,06	1,36	2,98	4,93
K	EPA-3050	0,548	0,00	0,080	3,110

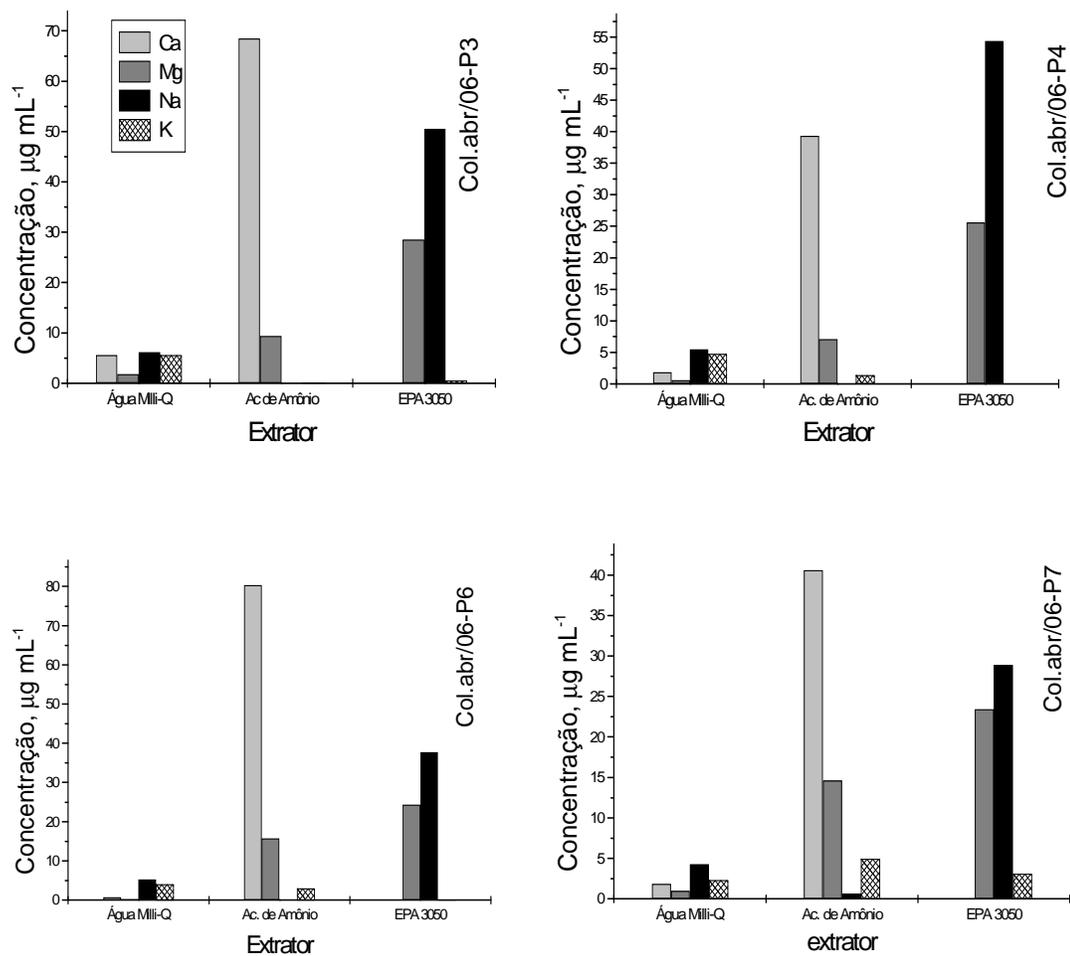


Figura 23 - Gráficos das Concentrações de Ca, Mg, Na e K nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em abr./2006.

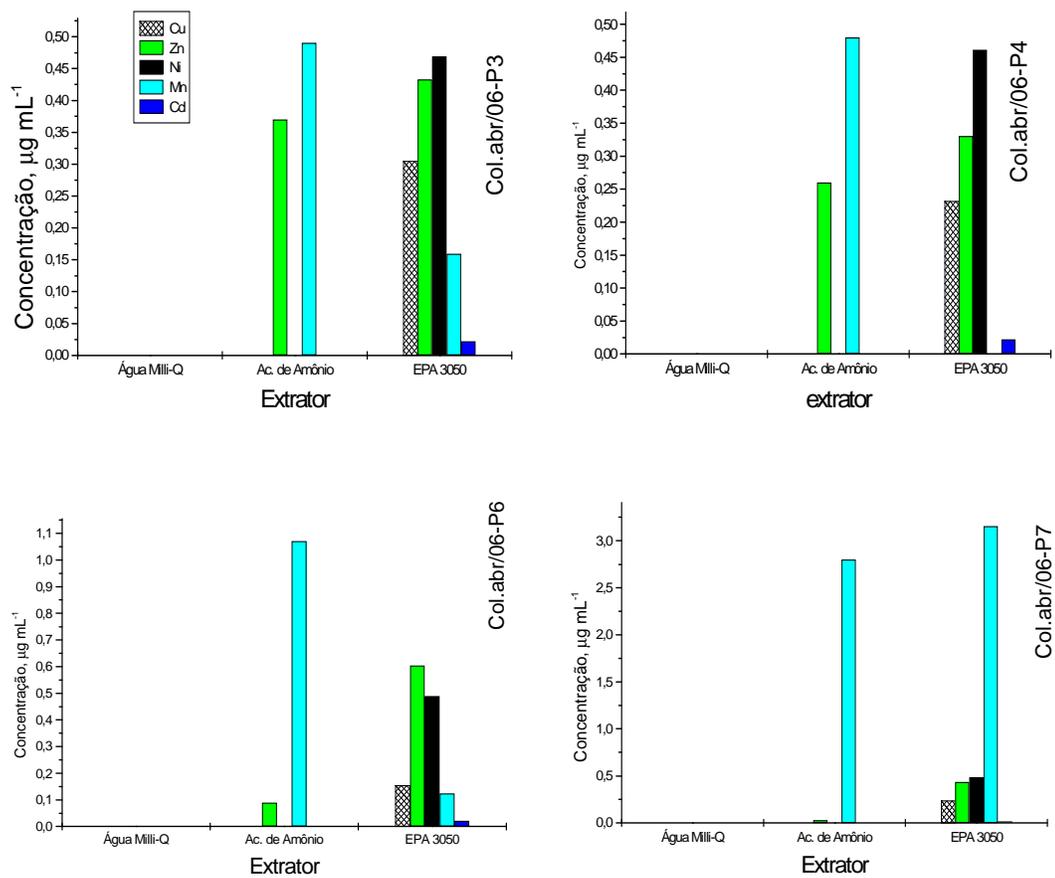


Figura 24 - Gráficos das Concentrações de Cu, Zn, Ni, Mn e Cd nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em abr./2006.

Quadro 11- Concentrações($\mu\text{g mL}^{-1}$) de metais no sedimento do rio Verruga, coletados em nov./06.

Metal	Extrator	P2	P3	P4	P5	P6
Cu	H₂O ultrapura	0,040	0,041	0,005	0,005	0,003
Cu	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	EPA-3050	0,172	0,000	0,000	0,189	0,000
Zn	H₂O ultrapura	0,14	0,33	0,16	0,26	0,03
Zn	NH₄Ac	0,016	0,052	0,032	0,018	0,016
Zn	EPA-3050	0,598	0,418	0,159	0,070	0,421
Ca	H₂O ultrapura	5,53	0,83	3,39	0,93	1,86
Ca	NH₄Ac	22,61	6,29	12,75	10,75	3,22
Ca	EPA-3050	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	H₂O ultrapura	0,64	0,17	0,16	0,01	0,63
Mg	NH₄Ac	2,43	5,39	1,08	4,89	3,69
Mg	EPA-3050	46,363	35,964	26,259	25,123	27,416
Fe	H₂O ultrapura	0,13	0,46	0,49	0,51	0,70
Fe	NH₄Ac	0,32	0,33	0,32	0,32	0,27
Fe	EPA-3050	327,265	370,573	137,706	146,756	216,766
Ni	H₂O ultrapura	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	NH₄Ac	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	EPA-3050	0,473	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	H₂O ultrapura	0,55	1,15	2,13	2,53	2,94
Mn	NH₄Ac	3,07	3,33	3,52	3,81	3,56
Mn	EPA-3050	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cd	H₂O ultrapura	0,24	0,27	0,33	0,32	0,37
Cd	NH₄Ac	0,44	0,50	0,49	0,51	0,54
Cd	EPA-3050	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	H₂O ultrapura	8,67	15,77	4,71	3,50	7,85
Na	NH₄Ac	10,97	18,10	6,24	6,44	10,68
Na	EPA-3050	49,483	45,864	47,014	57,167	14,392
K	H₂O ultrapura	2,47	2,58	1,95	0,26	1,61
K	NH₄Ac	4,57	4,34	3,91	2,09	4,8
K	EPA-3050	0,556	0,193	0,00	0,00	0,00

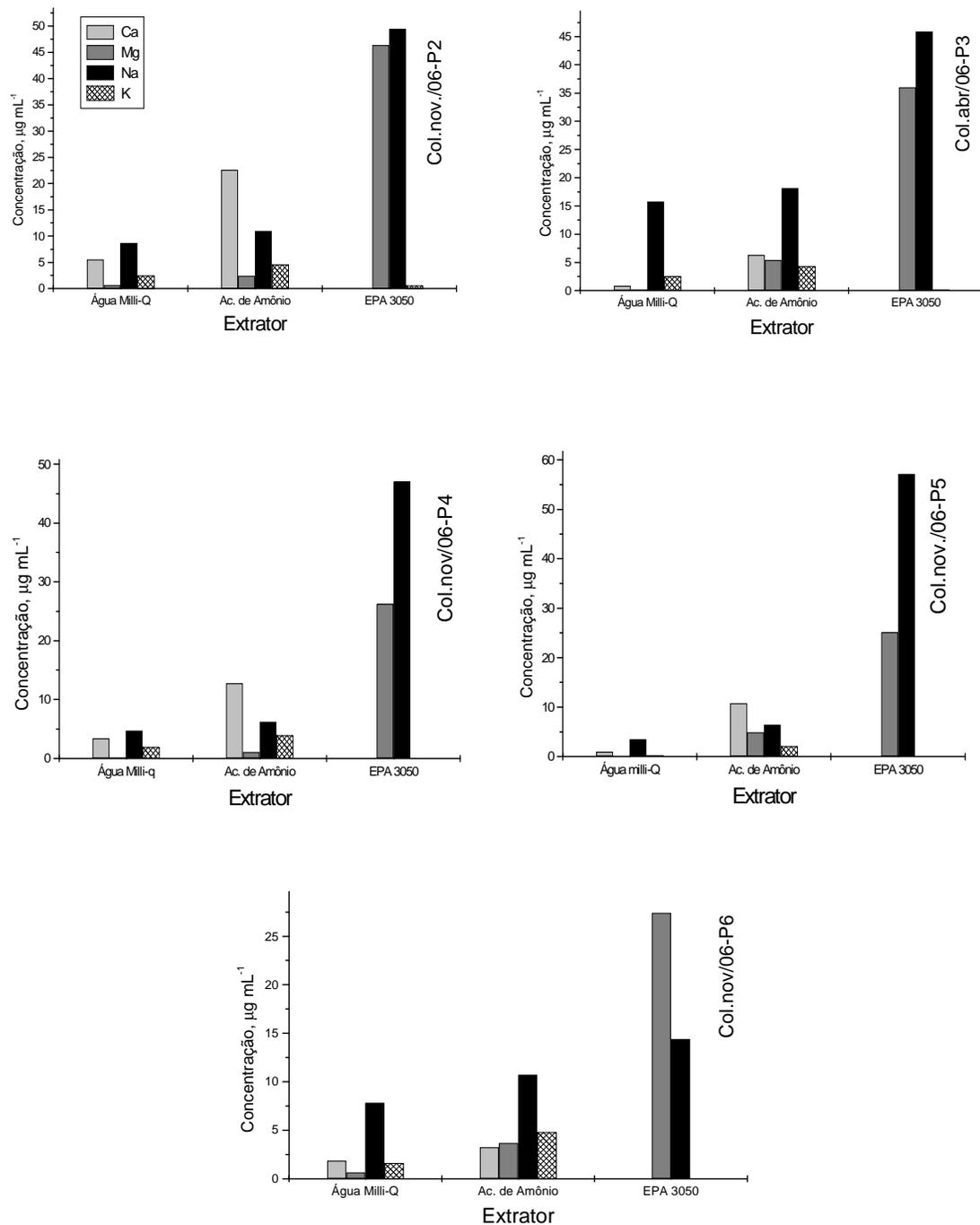


Figura 25 - Gráficos das Concentrações de Ca, Mg, Na e K nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em nov./2006.

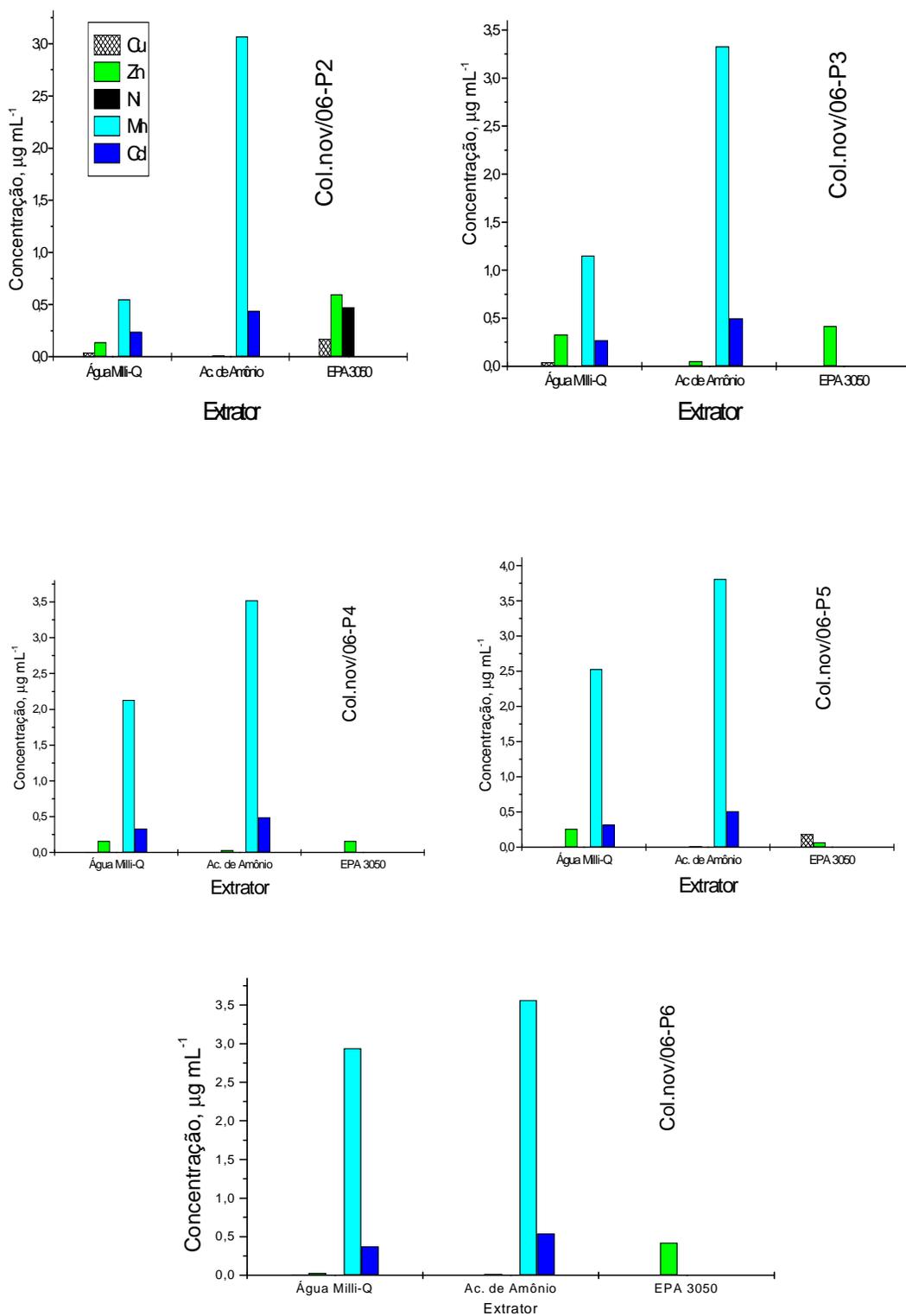


Figura 26 - Gráficos das Concentrações de Cu, Zn, Ni, Mn e Cd nas amostras de sedimentos nos pontos coletados em nov./2006.

5 - CONCLUSÕES

O presente estudo que teve como objetivos determinar a qualidade da água do rio Verruga, através da determinação das características físico-químicas e a influência do regime pluviométrico, nos períodos de coletas, e os níveis dos metais pesados presentes na água e sedimento do rio, pode-se concluir:

1. As avaliações entre os pontos de amostragens de água e sedimento apresentaram diferenças significativas das concentrações dos metais analisados, entre o período chuvoso (nov./06) e os períodos seco (out./05) e final do período chuvoso (abr./06).

2. Os metais pesados analisados, praticamente, não foram encontrados, porém no período chuvoso, em alguns pontos amostrados, como P5 para o Cu(2,64%) e no P6 para o Zn(7,12%) na sua forma solúvel. Estes percentuais elevados podem ser atribuídos à drenagem de esgotamentos sanitários(zona rural e urbana) e atividades agropecuárias(zona rural) do rio Verruga.

Nesse contexto a presença desses metais detectados no período chuvoso, demonstra que as variações sazonais exercem grande influência sobre a qualidade das águas superficiais, onde existe uma interface entre sedimento e água, os disponibilizado aos seres vivos, constituindo em risco para a saúde humana.

3. O estudo indica também a cabeceira do rio Verruga, encontra-se protegida por uma floresta de vegetação densa, devido a estabilidade das concentrações dos parâmetros observados mesmos em período chuvoso. Entretanto, após o percurso canalizado, o rio verruga começa a receber em vários pontos ao longo do seu leito, despejos de esgoto sanitário e águas pluviais drenados por um sistema de coleta combinado através de galerias, emissários e atividades agropecuárias, o que ocasiona variações das concentrações dos parâmetros estudados, dos pontos P2 ao P6. Observa-se também que no ponto P7, de acordo com os parâmetros analisados, que embora tenha ocorrido variações sazonais, mantém a estabilidade em função de atividades como a autodepuração provocada por um desnível de aproximadamente 100 metros em relação ao ponto P6, como também atividades microbiológicas.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- REVIL, Moreira, F.R; MOREIRA, J.C. *Química Nova*, Vol.27, Nº 2, p.251-260, 2004.
- 2- CHEMISTRY, J.U. Quagliano e L.M VALLARINO. Florida State University.,1977
- 3- BAIRD, Colin. *Química Ambiental*. Colin Baird. Trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 4- SANTOS J.S. OLIVEIRA, E.; E MASSARO, S., 2000, *Química Nova*. K3: p.4, 453-454.
- 5- GREENWOOD. N. N; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Leeds: University of Leeds. Department of Inorganic and Structural Chemistry, 1989; p.1542.
- 6- RIBEIRO L.F.A., *Aplicação de Métodos de Análise Multivariada no Estudo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – I.Q - 2001.
- 7- FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M. ; MELGO, M.S. ; VOLPE, P.L.O. , “*Quimiometria I : Calibração Multivariada, Um Tutorial*” , *Química Nova*, v.22 , n.55 , 1999 , 724-731.
- 8- HOROWITZ, A. A *Primer on Sediment –Trace Element Chemistry*. 2ª Ed., Chelsea, Lewis Publishers, 1991, p.136.
- 9- MATTIAZZO-PREZZOTO, M.E. *Comportamento do Cobre, Cádmio, Cromo, Níquel e Zinco Adicionados a Solos de Clima Tropical em Diferentes Valores de pH*. Tese de Livre Docência - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 1994, p.197.
- 10- FERNANDES, H.R.S.M. *Abordagem Geoquímica no Estudo da Poluição por Metais Pesados nos Sistemas Fluviais e Lagunares Da Baixa de Jacarepaguá – RJ*. Niterói; Dissertação de Mestrado – Dept. Geoquímica , UFF, Niterói.1991, p.122.
- 11- YUAN, C. et al. *Specication of Heavy Metals in Marine Sediments from The Fast China Sea by ICRMS with Sequential Extraction*. *Environmental International*, V. 30, 2004, p.769-783.
- 12- MALM, O. *Estudo da Poluição Ambiental Por Metais Pesados No Sistema do Rio Paraíba do Sul – Guandu Através de Metodologias de Abordagem Pelos Parâmetros Críticos* – Rio de Janeiro, 1986. Dissertação de Mestrado. Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 1986.

- 13-** KJELLSTROM, T. E. *Perspectives and Prospectives on Health Effects of metals*. In: NIRIGU. J.O. (Ed). *Hanging Metal Cycles and Human Health*. Berlin: Springer-Verlag, 1984. P.407-423.
- 14-** SPERLING E. V. *Considerações Sobre a Saúde de Ambientes Aquáticos*. Bio, 1993; 3(3):53-6.
- 15-** International Labour Office – I.L.O. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety*, Geneva, 1998. Cd-rom
- 16-** REBOUÇAS, A. C. *Água Doce no Mundo e no Brasil*. In: *Águas Doces no Brasil – Capital Ecológica, Uso e conservação*. 2ª Edição. São Paulo: Escritura Editora e Distribuidora de Livros LTDA.P. 1-37, 2002 a.
- 17-** APHA- American Public Health Association. *Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater*, 19ª Ed. Washington, D.C., 1995.
- 18-** ANDRADE, N. J. Macêdo, J.A.B., *Análise Físico-Química e Microbiológica de Águas, Detergentes e Sanificantes*. Viçosa – MG: UFV – Universidade Federal de Viçosa, 1994, p.69.
- 19-** WORLD HEALTH ORGANIZATION – Who. *Cadmium*. Geneva, 1992.
- 20-** KABATA-PANDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace Elements in Soils and Plants*. 4ª Ed. Ed. Boca Raton: CRC, 2000, p.331.
- 21-** MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e Seu Impacto Ambiental*. São Paulo: Produquímica, 1994, p.153.
- 22-** SCORZELLI. Isabela Bernstein. *Remoção de Cádmio e Zinco de Soluções Muito Diluídas Por Flotação Iônica*. Rio de Janeiro, 1999. Tese de Doutorado-PUC-RJ.
- 23-** Maria, J.N. , *SPSS for windows Professional Statistics*, Chicago, 1993.
- 24-** JONES B.; BOWSER. C. *The Mineralogy And Related Chemistry of Lake Sediments* in LERMAN, A. Ed. *Lakes: Chemistry Ideology, Physics*. New York, Springer – Verag, 1978, p.179.
- 25-** MOZETO, Antônio Aparecido. *Manejo da Qualidade Da Água e da Dinâmica do Sedimento e do Particulado da Represa de Guarapiranga e do Rio Grande*, RNSP, São Carlos, UFSCAR, 1996. (Projeto RHAE, Processo n ° 610419/95-1).
- 26-** COTTA, J.A. de. O. *Diagnóstico Ambiental do Solo e Sedimento do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira. (PETAR)*. São Carlos - SP, Instituto de Química de São Carlos-USP, 2003. Dissertação de Mestrado.
- 27-** LEE, J.D. *Química Inorgânica Não Concisa*. 4 Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1991, p.452.

- 28-** KIENS, L. King. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.) *Heavy Metals in Soils*. New York: John Wiley, 1990, p.261-279.
- 29-** VOGEL. A.I. *Química Analítica Quantitativa*. 5. Ed. London, Longman Scientific & Technical, 1979. p.629.
- 30-** OHWILER, O.A; *Química Inorgânica*, Ed. Bluscher: São Paulo, 1971, vol.1
- 31-** AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY; *Case studies in environmental medicine – lead toxicity, public health service – US Department of health and human services*: Atlanta, 1992.
- 32-** AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY; *Case studies in environmental medicine – lead toxicity, public health service – US Department of health and human services*: Atlanta, 1999.
- 33-** SARYAN, L.A.; ZENZ. C.; *Occupational Medicine*, 3ª Ed. Mosay, Year Book: St Louis, 2995, cap. 38.
- 34-** ROMIEU, I; LACASANA, M.; MCCONNELL, Rm. *Environ. Health Perspect.* 2997, 105, 398.
- 35-** MOORE, J.W; RAMAMOORTHY, S. *Heavy Metals in Natural Waters Applied Monitoring and Impact. Assesment*. New York, Springer-Verlong, 1984, 268p.
- 36-** ALLOWAY. B.J. *Heavy Metals in Soil*. Glasgow Blackie Academic and Professional, 1995. 368 p.
- 37-** MACÊDO, J.A.B de, *Águas & Águas*, 2ª Ed. – Belo Horizonte: CRQ-MG. 2004.
- 38-** SILVA, R.H.da, SILVA, E.B. da, *Química Geral*, Ed. Harba. São Paulo, 1992 ,p.577.
- 39-** MILLER, W. P. MARTENS, D.C. ZELAZMY, L.W; *Soil Sci.Soc. Am. J.*1986, p.50, 598.
- 40-** DAVIDSON, C. MI.; THOMAS, R.P.; MEVEY. S.E.; PERALA, R. ; LITTLEJOHN, D.; VRE, A.M.,; *Anal Chem. Acta.*1994, p.277, 291.
- 41-** TESSIER, A. CAMPBELL, P.G.C; BISSOM, M; *Anal. Chem.* 1979. p.51, 844.
- 42-** MEGUELLATI, N., ROBBE D.; MARCHANDISE P.; ASTRUCE M: Proc. In. *Cone on Heavy Metals in The Environment*, Heidelberg, 1983, p.1090.
- 43-** CHANTERO, J.C.C; *Trabalho de Conclusão de Curso*. Universidade de Santiago de Compostela – USC. Santiago de Compostela, Espanha, 1996.
- 44-** TEIXEIRA, E. C. PESTANA, M. H. D.; SANCHEZ. J; FERNANDES, I. *Environ.Techonol.*1993, p.25,989.
- 45-** LIMA, M.C; GIACOMELLI. M.B.U; STÜFF, V.; Nº 6, p.734-742.

- 46- CORNELIS, R; DE KIMPE, J.; ZHANG, X. *Spectrochim. Acta, Parte B*. 1998. p.53, 187.
- 47- Derome, J., and Nieminen, T., *Environmental Pollution*, 1998, 103(2):219-228.
- 48- BURNS, W. A. ; MANKIEWICZ, P. J. ; BENCE, A. E. ; PAGE, D. S. ; PARKERS, K. R. , A Principal – Component and Least – Square. Method for Allocating Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediment to Multiple Sources “ , *Environmental Toxicology and Chemistry* , v.16 , 1997 , 1119 – 1131.
- 49- SANTOS, J. S. Dos. *Avaliação de Parâmetros Indicativos de Salinização em Reservatórios Hídricos do Sudoeste da Bahia*. São Paulo, Instituto de Química USP, 1997. Dissertação de Mestrado.
- 50- KIEHL, E. J. *Fertilizantes Orgânicos*. São Paulo, Ceres, 2985, p.492.
51. GARGIONI, V, *Partição do Cádmio entre o Sedimento e a Água Intersticial*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – 1991
52. HONEYMAN, b. d. E SANTSCHI, P. H. (1988). *Metal in Aquatic Systems*. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 962-871.
53. NAKSHINA, Y. R. (1985). *Heavy Metals in The Water Sediment Interface of Water Bodies: A Survey Hydrobiol. J.*, 21: 92-101.
54. BITTENCOURT, A. V. L. *Sólidos Hidrotransportados na Bacia Hidrográfica do Rio Avai: Aplicação de Balanços Hidrogeoquímicos na compreensão da evolução dos processos da dinâmica externa*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – USP, 1978.
55. TESSIER, A. ; CAMPBELL, P.G.C.; BISSOM, M. *Anal. Chem.* 1979, 51, 844.
56. SHUMAN, L.M. *Soil Sci.* 1988, 140, 11.
57. BECKETT, P. H.T, *Adv. Soil Sci.* 1989: 9, 143.
58. MILLER, W. P.; MARTEN, D. C. ; ZELAZNY, I. W., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986, 50, 598.
59. MALINOWSKI, E.R., *Factor Analysis in Chemistry*, 2th. Ed., John Wiley & Sons , Inc. , 1991.
60. WOLD, S. ; ESBENSEN, K. ; GELADI, P. , “ *Principal Component Analysis*” , *Chemometrics and Intelligent Systems* , 2. , 1987, 37 – 52.
61. THOMAS, E. V. , “ *A Primer on multivariate Calibration* “ - *Anal. Chemistry* , v.66 , n.15 , 1994 , 795 A – 803 A.
62. MOITA NETO; J. M. & MOITA, G. C., “*Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados* “ , *Química Nova* , v.21 , n.4 , 1998 , 467 - 46

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](#)