

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Avaliação das condições química e física dos sedimentos  
do estuário Jundiaí-Potengi

**Rina Lourena da Silva Medeiros**

---

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, fevereiro de 2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**RINA LOURENA DA SILVA MEDEIROS**

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES QUÍMICA E FÍSICA DOS SEDIMENTOS DO  
ESTUÁRIO JUNDIAÍ-POTENGI**

**Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Química, pela  
Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte, como requisito para a obtenção  
do título de mestre em Química**

**Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da  
Silva**

**Natal - RN  
2009**

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Medeiros, Rina Lourena da Silva.

Avaliação das condições química e física dos sedimentos do estuário Jundiá-Potengi / Rina Lourena da Silva Medeiros. Natal, RN, 2009.  
105 f.

Orientador: Djalma Ribeiro da Silva.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Estuário – Dissertação. 2. Estuário – Jundiá-Potengi - Dissertação. 3. Sedimentos - Dissertação. 4. Elementos maiores – Química - Dissertação. 5. Elementos Menores – Química - Dissertação. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 556.54

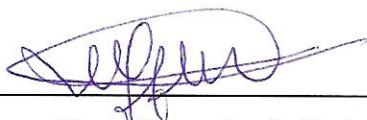
**RINA LOURENA DA SILVA MEDEIROS**

**AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES QUÍMICA E FÍSICA DOS SEDIMENTOS DO  
ESTUÁRIO JUNDIAÍ-POTENGI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

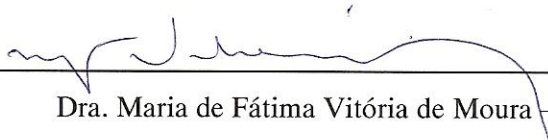
Aprovada em: 27 de fevereiro de 2009.

Comissão Examinadora:



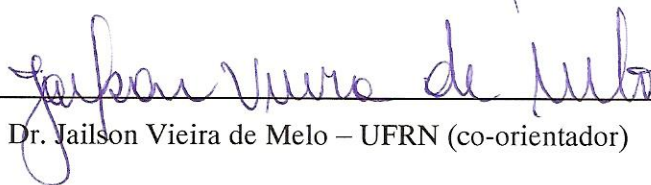
---

Dra. Teresa Maria Fernandes de Freitas Mendes – UFRR



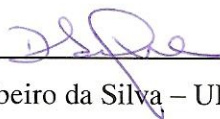
---

Dra. Maria de Fátima Vitória de Moura – UFRN



---

Dr. Jailson Vieira de Melo – UFRN (co-orientador)



---

Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN (orientador)

*Lutar sempre, vencer talvez, desistir jamais!*

*(Autor desconhecido)*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu grande e eterno amigo Deus, que cada vez mais se faz presente em minha vida estando ao meu lado sem faltar, pois sem Ele nada sou e é Nele que busco o refúgio nos momentos mais delicados da minha vida;

Ao meu grande companheiro Eduardo Philipp, por todo seu amor e paciência, presença ativa em todos os momentos difíceis e alegres desta jornada;

Ao meu querido irmão Miguel (Teté) pelo apoio incondicional e incentivo em toda a minha vida acadêmica e pessoal;

Aos meus pais, Manoel e Albany (Inácia), pelo apoio que tenho recebido ao longo de toda a vida, dando condições e incentivo nas escolhas e pelo convívio alegre e prazeroso em família;

Aos meus orientadores “pais-amigos”, Professor Dr. Djalma pela orientação, ensinamentos, paciência e apoio desde o primeiro contato e Professor Dr. Zacheu, que influenciou decisivamente meu caminho no estudo da química analítica;

À Jussara, amiga e “co-orientadora”, pela amizade e pela experiência repassada que muito me auxilia no meu desenvolvimento acadêmico;

Às amigas Aécia e Emily presentes em todos os momentos importantes e divertidos desde a graduação, todo meu carinho;

Aos colegas do laboratório Central Analítica: Laurenice, Izabel, Tarcila, Andréa, Jardel, Dayanne, Shirley, Verushka, Severino, Kaio, entre outros, pela ajuda direta e indireta que muito colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Química, em especial à professora Dr<sup>a</sup> Maria de Fátima Vitória pela amizade e ensinamento desde o início da minha vida acadêmica.

A UFRN, IDEMA e NEPGN pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que se envolveram ou simplesmente se mostraram solidários ao longo deste trabalho, cada qual à sua maneira.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar, por meio da quantificação, a presença dos elementos maiores e menores nos sedimentos do Estuário Jundiaí-Potengi localizado as margens dos municípios de Macaíba, Natal e São Gonçalo do Amarante no Estado do Rio Grande do Norte, considerando as evidências de atividades antrópicas ao longo deste estuário, no qual se destacam a poluição por efluentes domésticos, tratados e sem tratamento, efluentes industriais e de carcinoculturas. A avaliação do estado ambiental desse estuário foi feita através da determinação dos parâmetros físico-químicos, como granulometria, matéria orgânica e elementos maiores, Al, Fe, Mn e P, e elementos menores, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimento deste estuário. As coletas foram feitas em 12 pontos, georeferenciados, na calha, ao longo desse estuário, e em duas coletas com períodos distintos. Foram feitas as determinações das porcentagens de matéria orgânica e a análise granulométrica. A digestão dos sedimentos foi feita com um aparelho de microondas por digestão ácida e as análises quantitativas dos elementos Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Para a análise dos sedimentos tomou-se como referência a metodologia proposta pela US EPA 3051A para a análise dos elementos. A pequena correlação da matéria orgânica com os elementos estudados neste trabalho sugere que estes não sejam de origem antrópica e sim de suporte geoquímico. Os resultados analíticos apresentados pelas amostras de sedimentos de fundo para a área estudada mostraram que a concentração dos elementos ficou abaixo dos valores de referência do folheto padrão de Turekian & Wedepohl (1961) na grande maioria dos pontos analisados, descaracterizando uma possível contaminação por metais.

**Palavras-chaves:** Estuário. Estuário Jundiaí – Potengi. Sedimentos. Elementos maiores. Elementos menores.



## ABSTRACT

The aim of this study was to quantify the presence of major and minor elements in the sediments of the Jundiaí-Potengi estuary, bordering the municipalities of Macaíba, Natal and São Gonçalo do Amarante in the state of Rio Grande do Norte, Brazil, considering the evidence of anthropic activity along this estuary, resulting in pollution by treated and untreated wastewaters as well as those produced by industry and shrimp farming. The assessment of the environmental status of this estuary was based on physical-chemical parameters, such as granulometry, organic matter and the major (Al, Fe, Mn and P) and minor (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) elements found in sediment samples. Two collections were made at 12 georeferenced points along the channel of the estuary at different times. Granulometric analysis was carried out and the percentage of organic matter was determined. The sediments were microwave digested using acid digestion and quantitative analyses of the elements Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb and Zn were performed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Sediment analysis followed the methodology proposed by US EPA 3051A for total elements analysis. The small correlation between the organic matter and the elements studied here suggests that they are of geochemical rather than anthropic origin. The analytical results obtained from the bottom sediment samples in the study area show that the concentration of elements was below the reference values for standard shales (Turekian & Wedepohl, 1961) at the vast majority of points analyzed, ruling out a possible contamination by metals.

**Keywords:** Estuary. Jundiaí – Potengi Estuary. Sediments. Major Elements. Minor Elements.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Representação da emissão atômica.....	31
<b>Figura 2</b> - Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio..	32
<b>Figura 3</b> - Sistema de introdução da amostra do ICP OES.....	34
<b>Figura 4</b> - Localização das estações de monitoramento do estuário Jundiaí – Potengi.....	40
<b>Figura 5</b> - Rio Jundiaí - Ponte sob a BR-226, ponto E01.....	42
<b>Figura 6</b> - Rio Jundiaí - Cidade de Macaíba-Hospital, ponto E02.....	42
<b>Figura 7</b> - Rio Jundiaí - Jusante do lançamento do CIA, ponto E03.....	42
<b>Figura 8</b> - Rio Jundiaí - Montante da Imunizadora Riograndense, ponto E04.....	43
<b>Figura 9</b> - Rio Jundiaí – Montante do Curtume J. Motta, ponto E05.....	43
<b>Figura 10</b> - Rio Jundiaí/Rio Potengi – confluência, ponto E06.....	43
<b>Figura 11</b> - Rio Golandim – Proximidades da sua desembocadura, ponto E07.....	44
<b>Figura 12</b> - Rio Potengi - Ponte de Igapó, ponto E08.....	44
<b>Figura 13</b> - Rio Potengi – Dique da Marinha do Brasil, ponto E09.....	44
<b>Figura 14</b> - Rio Potengi – Jusante do Canal do Baldo, ponto E10.....	45
<b>Figura 15</b> - Rio Potengi em frente ao late Clube, ponto E11.....	45
<b>Figura 16</b> - Rio Potengi – Vão Central Ponte Newton Navarro, ponto E12. ....	45
<b>Figura 17</b> - Amostrador <i>van Veen</i> .....	46
<b>Figura 18</b> - Digestor Provecto Analítica, DGT 100 Plus.....	48

<b>Figura 19</b> - Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES).....	49
<b>Figura 20</b> - Configuração ótica “duo” da tocha que mostra as vistas axiais e radiais.....	49
<b>Figura 21</b> - Granulômetro a laser.....	50
<b>Figura 22</b> - Ponto E01.....	55
<b>Figura 23</b> - Ponto E02.....	55
<b>Figura 24</b> - Ponto E03.....	55
<b>Figura 25</b> - Ponto E04.....	56
<b>Figura 26</b> - Ponto E05.....	56
<b>Figura 27</b> - Ponto E06.....	56
<b>Figura 28</b> - Ponto E07.....	57
<b>Figura 29</b> - Ponto E08.....	57
<b>Figura 30</b> - Ponto E09.....	57
<b>Figura 31</b> - Ponto E10.....	58
<b>Figura 32</b> - Ponto E11.....	58
<b>Figura 33</b> - Ponto E12.....	58
<b>Figura 34</b> - Teor de matéria orgânica nos sedimentos, em %.....	60
<b>Figura 35</b> - Concentrações de alumínio e ferro nos sedimentos, em %.	62
<b>Figura 36</b> - Concentrações de manganês nos sedimentos, em mg Kg <sup>-1</sup> .	64
<b>Figura 37</b> - Concentrações de fósforo nos sedimentos, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	65
<b>Figura 38</b> - Concentrações de chumbo nos sedimentos, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 39</b> - Concentrações de cobre nos sedimentos, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	70
<b>Figura 40</b> - Concentrações de cromo nos sedimentos, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	71
<b>Figura 41</b> - Concentrações de níquel nos sedimentos, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	73
<b>Figura 42</b> - Concentrações de zinco nos sedimentos, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	75

<b>Quadro 1</b> - Escalas granulométricas adotadas pelas ASTM, AASHTO, MIT e ABNT.....	25
<b>Quadro 2</b> - Classificação granulométrica dos sedimentos.....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Estações de coletas, suas coordenadas e as possíveis fontes poluidoras.....	41
<b>Tabela 2</b> - Programação do digestor para a digestão das amostras de sedimento. ....	48
<b>Tabela 3</b> - Limites de detecção dos elementos determinados por ICP OES, em mg Kg <sup>-1</sup> , com exceção do Al e Fe, em %.....	50
<b>Tabela 4</b> - Resultado das análises granulométricas e classificação dos sedimentos segundo a Resolução 344/04 do CONAMA.....	54
<b>Tabela 5</b> - Comparação dos resultados da porcentagem de matéria orgânica nas amostras de sedimento e a média das duas coletas para os elementos menores, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	60
<b>Tabela 6</b> - Resultados das concentrações de alumínio, ferro e manganês nas amostras de sedimento, sendo AL e Fe em %, e Mn em mg Kg <sup>-1</sup> .....	63
<b>Tabela 7</b> - Resultados das concentrações de fósforo nas amostras de sedimento, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	65
<b>Tabela 8</b> - Resultados das concentrações de chumbo nas amostras de sedimento, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	68
<b>Tabela 9</b> - Resultados das concentrações de cobre nas amostras de sedimento, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	70
<b>Tabela 10</b> - Resultados das concentrações de cromo nas amostras de sedimento, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	72
<b>Tabela 11</b> - Resultados das concentrações de níquel nas amostras de sedimento, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	73
<b>Tabela 12</b> - Resultados das concentrações de zinco nas amostras de sedimento, em mg Kg <sup>-1</sup> .....	75

<b>Tabela 13</b> - Comparação entre as concentrações de elementos maiores e menores em sedimentos de diversos estuários do Estado do RN e do folhelho padrão mundial (em mg Kg <sup>-1</sup> , Al e Fe em %).....	76
---	----

## LISTA DE SIGLAS

AASHTO – American Association for State Highway and Transportation Officials

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing Materials

CAERN – Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CIA – Centro Industrial Avançado

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CQS – Critérios de Qualidade de Sedimentos

DIN – Distrito Industrial de Natal

DP – Desvio Padrão

EAA – Espectrometria de Absorção Atômica

GPS – Sistema de Posicionamento Global

HPA's – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

ICP OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer

IDEMA – Instituto de Defesa do Meio Ambiente

IQS – Índice de Qualidade do Sedimento

LD – Limite de Detecção

MIT – Massachusetts Institute of Technology

NEPGN – Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

pH – Potencial Hidrogeniônico

SedNet – European Sediment Research Network

SITEL – Sistema de Tratamento de Efluentes Líquidos

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

US EPA – United States Environmental Protection Agency

UTM – Universal Transverse Mercator

VGQS – Valores Guias de Qualidade de Sedimentos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVOS.....	3
<b>1.1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>3</b>
1.2 JUSTIFICATIVA.....	3
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1 AS REGIÕES ESTUARINAS: UMA SÍNTESE DE ORDEM EXPLICATIVA .....	4
<b>2.1.1 Estuário Jundiaí-Potengi.....</b>	<b>5</b>
2.2 SEDIMENTOS.....	6
<b>2.2.1 Determinação do “Background” de uma região.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.2 Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS).....</b>	<b>9</b>
2.3 OS ELEMENTOS NOS ECOSSISTEMAS COSTEIROS.....	11
<b>2.3.1 Alumínio.....</b>	<b>12</b>
<b>2.3.2 Cádmio.....</b>	<b>13</b>
<b>2.3.3 Chumbo.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.4 Cobre.....</b>	<b>15</b>
<b>2.3.5 Cromo.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.6 Ferro.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3.7 Fósforo.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.8 Manganês.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.9 Níquel.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.10 Zinco.....</b>	<b>22</b>



2.4 GRANULOMETRIA.....	23
<b>2.4.1 Efeito do tamanho das partículas sobre a acumulação de espécies metálicas.....</b>	<b>23</b>
<b>2.4.2 Classificação dos solos baseados em critérios granulométricos.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4.3 Análise granulométrica.....</b>	<b>26</b>
2.5 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	27
2.6 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES).....	29
<b>2.6.1 Emissão atômica e plasma: definições.....</b>	<b>30</b>
2.6.1.1 Emissão atômica.....	30
2.6.1.2 Plasma indutivamente acoplado.....	31
<b>2.6.2 Tipos de equipamentos.....</b>	<b>32</b>
<b>2.6.3 Principais compartimentos de um ICP.....</b>	<b>33</b>
2.6 METODOLOGIAS PARA ABERTURA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	35
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
3.1 ÁREA DE ESTUDO E ESTAÇÕES DE COLETA.....	39
3.2 AMOSTRAGEM, ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS E PREPARO DE SOLUÇÕES.....	46
3.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A ABERTURA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	47
3.4 PARÂMETROS ANALISADOS.....	48
<b>3.4.1 Os Elementos.....</b>	<b>48</b>
<b>3.4.2 A Granulometria.....</b>	<b>50</b>
<b>3.4.2 A Matéria Orgânica.....</b>	<b>51</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>53</b>

4.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	53
4.2 QUANTIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	59
4.3 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS.....	61
<b>4.3.1 Elementos maiores.....</b>	<b>62</b>
<b>4.3.2 Elementos menores.....</b>	<b>66</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>78</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>80</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As zonas urbanas das cidades são atualmente os locais de maior concentração populacional e estão cada vez mais se expandindo, aumentando, com isso, as necessidades de moradia. Nessas áreas, a população mais necessitada financeiramente acaba se concentrando nas periferias, ocorrendo, assim, uma afluência natural para os locais próximos aos corpos d'água. Deste modo, os sistemas costeiros, se destacam por exercer uma forte atração à ocupação humana, devido às suas características favoráveis à necessidade de abastecimento imediato e ao desenvolvimento de atividades que atraem interesse de ordem econômica e social.

A utilização dos recursos naturais pela sociedade abriga múltiplas atividades que abrangem desde as atividades urbanas e agrícolas até a defesa do território nacional, com instalações portuárias e bases navais. Esta presença geralmente implica em intervenções da população nas condições naturais do sistema estuarino. O resultado final destas atividades é um impacto na estrutura física, química e biológica dos rios, lagos e represas, reduzindo o potencial desses sistemas em oferecer condições para usos múltiplos, como o abastecimento público, lazer, navegação, atividades agrícolas e saúde humana.

Ainda, a ausência de um saneamento básico adequado, pode causar sérios danos ambientais e à saúde humana, conseqüentemente serão necessários recursos humanos e financeiros para reverter o impacto causado a estes sistemas naturais, tais como ecossistemas estuarinos.

Desse modo, segundo Figueiredo (1997), ao longo do tempo, os efeitos deletérios à fauna e à flora podem vir a se tornarem incalculáveis, diante da contínua utilização do estuário como receptor de descargas poluidoras como, por exemplo, a contaminação por espécies metálicas e outros produtos derivados das indústrias, por atividades agrícolas, carcinoculturas e lançamentos de efluentes industriais e domésticos.

Nesse sentido, dentre os principais problemas que vêm afetando o meio ambiente na cidade de Natal, localizada às margens direita do estuário Jundiá-Potengi, está o comprometimento desses rios, decorrente das atividades

antrópicas acima citadas, as quais promovem o aumento desta poluição. Ainda, o município de São Gonçalo do Amarante, localizado à margem esquerda do estuário, proporciona também uma forte pressão populacional e uma grande diversidade de atividades antrópicas.

São observados diversos aspectos preocupantes no que se refere à delicada relação ambiente urbano *versus* mananciais de água (GUEDES, 2003). Destaca-se, além da existência de aglomerações residenciais e comerciais ao longo das margens do estuário em questão, a presença de indústrias que atuam no setor têxtil, de tintas, de bebidas, de beneficiamento de couro e camarão, de alimentos e laticínios, com conseqüente disposição de lixo e esgoto. Essa situação encontra-se tanto no centro e periferia urbana quanto nas proximidades do seu leito, contribuindo de maneira acentuada para a poluição.

Esses danos ambientais são comprovados pela contaminação por coliformes fecais, da devastação dos manguezais e do aumento da concentração de espécies metálicas no meio aquático. Deste modo, um estudo do sedimento de fundo desse estuário é de fundamental importância para um diagnóstico ambiental.

Conseqüentemente, as atividades antrópicas nas cercanias do estuário do Rio Potengi assumem um papel preponderante no comprometimento da qualidade das águas, no aumento da carga poluente incorporada ao meio aquático e dos diversos materiais e compostos, dentre eles os metais (ARAÚJO, 2005).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atual situação do estuário, através da quantificação das espécies metálicas e caracterização dos sedimentos do Estuário Jundiaí-Potengi.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Determinar e quantificar as concentrações dos seguintes elementos: alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, fósforo, manganês, níquel, zinco, nos sedimentos do Estuário Jundiaí-Potengi;
- ✓ Caracterizar os sedimentos por meio da análise granulométrica;
- ✓ Determinar o teor de matéria orgânica.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, os corpos d'água da cidade de Natal, em particular o meio estuarino Jundiaí-Potengi, vêm sofrendo descargas de efluentes gerados por atividades antropogênicas domésticas e industriais, em que existem pontos críticos de poluição.

Deste modo, este estudo justifica-se por caracterizar as condições atuais do referido estuário, através do sedimento do fundo, por meio de um diagnóstico, para assim, avaliar as alterações ambientais ocasionadas e compreender melhor suas conseqüências ao ecossistema.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentadas algumas considerações teóricas de relevância ambiental e química necessárias para o desenvolvimento desta dissertação. Os itens abordados compreendem regiões estuarinas, sedimentos, metais, granulometria, espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e digestão por microondas em sistema fechado.

### 2.1 AS REGIÕES ESTUARINAS: UMA SÍNTESE DE ORDEM EXPLICATIVA

Pritchard (1967 apud Ramos, 1993) define um estuário como sendo um corpo de água semi-incluso no litoral em conexão com o mar aberto, dentro do qual a água do mar está incessantemente sendo misturada e diluída pela água da vazão de drenagem do rio. A circulação estuarina é caracterizada por padrões de fluxo estratificados que levam à retenção dos sedimentos supridos pelos rios e ao carreamento para dentro dos estuários dos sedimentos detríticos marinhos (SUGUIO, 2003).

Geomorfologicamente, um estuário possui uma forma afunilada com abertura do rio para o mar. Hidrograficamente, um estuário é caracterizado por movimentos de fluxo e refluxo das marés, mistura entre a água do mar e a do rio e conseqüente estratificação dessas águas de mistura. Há várias classificações de estuários baseadas em parâmetros tais como: topografia, salinidade, padrão de estratificação e circulação (RAMOS, 1993).

Do ponto de vista ambiental e legal, os rios são classificados de acordo com o nível de qualidade que deve ser mantido em função dos usos previstos para suas águas, sendo as maiores exigências para as águas de reservas ecológicas e às que se destinam ao abastecimento público (LEMES, 2001).

Os rios representam a maior fonte de metais particulados e dissolvidos, ambos sendo mobilizados durante o intemperismo de rochas graníticas e basálticas. Quando a água do rio encontra a do mar, ocorre um aumento da força iônica que leva a desorção de alguns desses metais. Por outro lado, o

aumento da força iônica e do pH também causa a ressolubilização dos metais, os quais podem precipitar na forma de oxi-hidróxidos ou colóides organometálicos (LIBES, 1992).

De acordo com Le Daurec (1978 apud Ramos, 1993) os estuários, ambientes de transição por excelência, apresentam variações no tempo e no espaço, e estão em constante processo evolutivo, constituindo o meio de interação entre mar, rio, e atividades antrópicas e por isso constituem áreas de investigações inesgotáveis.

### **2.1.1 Estuário Jundiaí-Potengi**

Ao longo da costa brasileira, uma grande área de rios e estuários encontra-se ocupada por florestas de mangues. Dentre esses está o Jundiaí-Potengi, localizado no Estado do Rio Grande do Norte, o qual banha a cidade de Natal, onde serve como fonte de retirada de alimento para o sustento de parte da população ribeirinha.

No entanto, apesar de sua importância, é possível visualizar sinais de poluição no estuário Jundiaí-Potengi, conseqüentes das atividades dos municípios localizados ao longo de sua extensão. O crescimento populacional desordenado, o descarte de esgotos domésticos e industriais sem tratamento, as fazendas de criação de camarão e estações de tratamento de imunizadoras sem acompanhamento adequado, são algumas das causas da referida poluição neste estuário, tendo como resultado a alteração da qualidade da água do rio, o desmatamento dos manguezais, a dragagem de fundos, a alteração na fauna e na flora.

Mais especificamente em relação aos esgotos domésticos e industriais, os mesmos são lançados diretamente sem nenhum tratamento neste estuário ou indiretamente, através do rio Golandim e de outros cursos de água que atravessam o município de Natal, como o Canal do Baldo e o Riacho das Quintas.

Os esgotos domésticos são aqueles procedentes das habitações urbanas, com uma carga muito alta de resíduos originados de instalações

sanitárias. Nesses resíduos há concentrações de matéria orgânica e espécies metálicas, refletindo as diferentes formas de utilização da água de consumo. Os esgotos industriais são grandes agentes poluidores ao longo do estuário Jundiaí-Potengi, principalmente os originários das indústrias de papel, celulose, têxtil, beneficiamento de couro e de camarão. Os despejos industriais representam o que se encontra de mais poluidor modificando as características desta região estuarina.

## 2.2 SEDIMENTOS

Os sedimentos são camadas de partículas minerais e orgânicas, na maioria das vezes finamente granuladas, encontradas na parte inferior dos corpos de água natural, como lagos, rios e oceanos (BAIRD, 2002).

Em águas naturais, os sedimentos consistem predominantemente de detritos orgânicos, colóides, células vivas (bactérias e algas) e sólidos inorgânicos, tais como: óxidos, hidróxidos de metais, carbonatos e argilas (AUALIITIA & PICKERING, 1988 apud LEMES, 2001) e desempenham um importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de espécies metálicas, compostos orgânicos e nutrientes (SILVÉRIO, 2003).

Por conseqüência, refletem a qualidade corrente do sistema aquático e pode ser usado para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais. Mais do que isso, o sedimento age como depósito e carreador, sendo uma possível fonte de poluição, pois as espécies metálicas não são permanentemente fixados por ele e podem ser ressolubilizados para a água por mudanças nas condições ambientais (BEVILACQUA, 1996 apud BOSTELMANN, 2006).

Os sedimentos geralmente contêm concentrações de espécies metálicas que são superiores a encontradas na água. A análise das espécies metálicas em sedimento torna-se mais fácil por apresentar menor problema de contaminação em relação à análise das espécies metálicas em água. Diferente da água que dá uma indicação da concentração de uma determinada espécie metálica em determinado momento, o sedimento reflete a "história" da poluição



no estuário. Por isso, a concentração das espécies metálicas nos sedimentos proporciona uma melhor avaliação da contaminação do estuário por estes (ANDRADE, 2006).

No entanto, para se ter uma correta interpretação da concentração das espécies metálicas presentes nos sedimentos, é necessária uma avaliação dos processos de origem natural (geológicos, mineralógicos, hidrológicos e biológicos) e de origem antrópica (lançamento de efluentes domésticos, industriais, etc). Com relação a isto, entende-se que um sedimento é geralmente formado por fases sólidas de elementos maiores, tais como os elementos metálicos Fe, Al, Mn, não metálicos como C, S, P e elementos menores como Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni; precipitados e compostos hidrolisados como,  $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$  e  $ZnSiO_4$  (LEMES, 2001)

Deve ainda ser considerado um dos fatores que influenciam a adsorção e a retenção de contaminantes na superfície da partícula, que é o seu respectivo tamanho. A tendência observada é que quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam. Esta tendência primária é devido ao fato das pequenas partículas apresentarem áreas superficiais maiores para a adsorção por contaminantes (BOSTELMANN, 2006)

Deste modo, os sedimentos possuem grande importância ambiental porque são nesses locais onde se depositam muitos produtos químicos, especialmente espécies metálicas e compostos orgânicos, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e pesticidas, e a partir deles os produtos tóxicos podem ser transferidos para os organismos que habitam essa região. Por isso, a proteção da sua qualidade é um componente do gerenciamento global da água (BAIRD, 2002).

### 2.2.1 Determinação do “Background” de uma região

Segundo Loring e Rantala (1992, apud Garlipp, 2006), é necessário estabelecer concentrações de *background* naturais das espécies metálicas nos sedimentos para se estimar, caso exista, a sua contaminação. Tais valores de *background* são subtraídos dos valores totais das concentrações de espécies metálicas, estimando-se deste modo a contribuição antropogênica. Os valores de *background* podem ser estimados por:

- a) concentrações médias das espécies metálicas nos sedimentos texturalmente equivalentes relatados na literatura;
- b) medidas diretas das concentrações das espécies metálicas em sedimentos equivalentes texturalmente e mineralogicamente de uma região conhecida sem contaminação;
- c) medidas diretas das concentrações das espécies metálicas em amostras de sub-superfície texturalmente equivalentes obtidas de uma profundidade abaixo de qualquer possível contaminação (testemunhos).

No entanto, a utilização de concentrações médias mundiais como valores *background* pode ocasionar sérios erros nas interpretações de dados geoquímicos, com concentrações normais podendo ser interpretadas como elevadas e aquelas que seriam na realidade elevadas, como sendo valores normais. Como podem ocorrer grandes variações geológicas mesmo em pequena escala, é importante o estabelecimento de valores *background* para cada área estudada (GARLIPP, 2006).

Um exemplo de *background* muito utilizado é o folhelho: rocha sedimentar formada por partículas siltico-argilosas, sendo uma das mais comuns no planeta. Caracteriza-se por se quebrar facilmente e se separar em finas camadas ao longo de planos bem desenvolvidos muito próximos uns dos outros. As partículas extremamente pequenas de silte e argila indicam que sua deposição ocorreu como resultado de assentamento gradativo em ambientes relativamente calmos, com correntes não turbulentas, como lagoas, planícies de inundação e porções de bacias oceânicas profundas (GARLIPP, 2006).

### 2.2.2 Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos (VGQS)

Os sedimentos desempenham um papel fundamental na biodisponibilidade de vários compostos químicos, devido a sua importância nos ecossistemas aquáticos. Este compartimento é um substrato para que uma variedade de organismos viva no seu interior ou na interface do sedimento-água e, portanto, a proteção da qualidade dos sedimentos já é vista como uma extensão necessária para a proteção da qualidade da vida aquática (ADAMS *et. al.*, 1992 apud SILVÉRIO, 2003)

O monitoramento dos sedimentos em sistemas aquáticos era realizado principalmente no sentido de controlar a quantidade dos sedimentos, através de dragagens. No entanto, com a revolução industrial, emissões antropogênicas de poluentes na água têm causado uma rápida deterioração da qualidade dos sedimentos. Isto introduziu a necessidade de um novo tipo de monitoramento, o gerenciamento da qualidade dos sedimentos (SILVÉRIO, 2003).

Pelo fato dos sedimentos agirem como um reservatório de contaminantes para o ambiente e para os organismos que vivem sob ou estão em contato direto com este compartimento, os sedimentos contaminados representam um grande risco para a biota. Uma avaliação eficaz desse risco requer o entendimento das relações entre concentrações de contaminantes nos sedimentos e a ocorrência de efeitos adversos à biota. E, com este intento, valores-guias de qualidade de sedimento têm sido usados para avaliar o risco de contaminação de sedimentos.

Os VGQS são ferramentas científicas que deveriam sintetizar informações a respeito dessas relações entre concentrações de poluentes no sedimento e qualquer efeito adverso resultante da exposição a estes contaminantes. Esses VGQS têm sido deduzidos por várias agências federais, estaduais e provinciais na América do Norte para água doce e ecossistemas costeiros e marinhos.

Um trabalho realizado por Silvério (2003) fez parte do *Projeto QualiSed*, que teve como objetivo realizar o levantamento das bases técnico-científicas para a dedução de Critérios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para metais e

compostos orgânicos de represas do sistema rio Tietê, envolvendo as instituições UFSCar, UNICAMP e CETESB (São Paulo, SP). No entanto o atual banco de dados disponível no país, mesmo com os dados gerados por este projeto, é ainda muito pequeno e a dedução de VGQS segundo as abordagens anteriormente citadas seria inviável (SILVÉRIO, 2003).

Existem alguns outros trabalhos realizados por outras instituições como o VGQS-Canadá. Os valores-guias canadenses foram gerados a partir de informações (químicas e toxicológicas) disponíveis na América do Norte, de acordo com o Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente, (PAREDES, 1995). Porém, no Brasil não existem VGQS regulamentados por órgão ambientais oficiais. Até o momento, os estudos eram baseados apenas nas concentrações de contaminantes no sedimento, e alguns comparavam os resultados das concentrações químicas com valores de referência (“*background*”) e testes de toxicidade.

Nos últimos anos têm sido propostos programas para avaliação da qualidade de sedimentos que adotam abordagens integradas e hierárquicas que combinam dados químicos, toxicológicos e ecológicos. A proposição desses programas de avaliação, através de abordagens integradas (árvores de decisão), teve início com o trabalho de Chapman *et. al.* (1999 Silvério, 2003), que esboçou, àquela época, as bases de uma árvore de decisão para a validação da qualidade de sedimentos. Essas abordagens ou modelos são, na realidade, fruto de iniciativas bastante recentes de uma rede criada na Europa, no ano de 2002, denominada *European Sediment Research Network* ou o SedNet (SedNet, 2003 apud SILVÉRIO, 2003)

Essas abordagens de avaliação integrada têm se preocupado em sistematizar o programa de avaliação de sedimentos numa seqüência de etapas hierarquicamente dispostas, onde a etapa final e, evidentemente, mais complexa (e completa), culmina com a classificação dos sedimentos em estudo em classes da qualidade, propondo também, ações para a remediação do problema.

## 2.3 OS ELEMENTOS NOS ECOSISTEMAS COSTEIROS

Naturalmente, uma grande parte das descargas antropogênicas de metais, que entram nos estuários é rapidamente absorvida sobre o material particulado e removida para o sedimento de fundo.

Os elementos conhecidos coletivamente como metais são aqueles cujo peso específico é aproximadamente igual ou maior que 5,0. Isso inclui a maioria dos metais de transição e alguns dos metais dos grupos III, IV, V e VI da tabela periódica dos elementos.

Podem ser divididos em elementos metálicos essenciais e não essenciais. Os essenciais possuem essa designação por serem vitais aos seres vivos em quantidades adequadas, pois se estiverem acima do recomendado, estes metais podem acarretar efeitos adversos. São exemplos: Co, Cu, Fe, Mg, e Mo. Já os não essenciais para os seres humanos estão Al, Cd, Hg, Ni e Pb. Mesmo em pequenas quantidades, alguns podem possuir efeito carcinogênico, com sintomas respiratórios de intoxicação e dermatites de contatos eventuais (VAZ & LIMA, 2003 apud MARIANI, 2006)

O termo metal pesado, embora não bem definido, é amplamente reconhecido e utilizado para um grupo de metais que estão associados à poluição e toxicidade. No entanto, não implica necessariamente a metal tóxico, pois muitos deles são considerados nutrientes indispensáveis às plantas e aos seres vivos, desde que em baixas concentrações. Segundo Clark (2001), apud Garlipp (2006), os metais pesados, de modo diferente de alguns compostos orgânicos, não são biodegradáveis, sendo considerados poluentes conservativos como o Cu, Cd e Pb.

Os elementos-traço, isto é, elementos em concentrações baixas de origem natural, de modo geral ocorrem como constituintes traços de materiais detríticos, já os de origem antrópica, uma vez descarregados em águas superficiais, são transportados e associados ao material em suspensão ou eventualmente sob a forma de colóides (SIQUEIRA, 2006). A presença de óxidos e hidróxidos complexados ou coloidais de Al, Fe e Mn nas águas funciona como um importante suporte geoquímico para as espécies metálicas em baixas concentrações.

Ainda, em relação à toxicidade de um metal ou espécie metálica, esta pode ser definida como sua capacidade intrínseca de causar efeito deletério às espécies vivas, incluindo os potenciais carcinogênicos, mutagênico e teratogênico (NASCIMENTO, 2003).

### 2.3.1 Alumínio

O alumínio, pertencente ao Grupo XIII da Tabela Periódica, é essencialmente metálico, embora seja freqüentemente classificado como metalóide devido ao seu caráter anfótero. É o elemento comercialmente mais importante, sendo produzido em grande escala para uma grande variedade de aplicações, sendo o mais abundante da crosta terrestre e constitui até aproximadamente 8 % em massa das rochas da crosta (SHRIVER, 2008).

A maior parte do alumínio ocorre em aluminossilicatos e argilas, porém o mineral mais importante é a bauxita, uma mistura complexa de hidróxidos de alumínio hidratado e óxido de alumínio, impuro ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) (RUSSEL, 1994).

Suas propriedades físicas e químicas o caracteriza como o metal não-ferroso mais usado. Leve, de alta condutividade elétrica e térmica e facilmente torneado, a presença de uma camada de óxido impermeável na sua superfície torna-o resistente à corrosão, desde que não exista a presença de Cl.

Mundialmente, o maior uso das ligas de alumínio é na construção civil, em esquadrias, onde a dureza, peso e resistência à intempérie as tornam particularmente apropriadas para estas aplicações. No entanto, nos Estados Unidos e Europa, o uso em embalagens superou a construção civil, uma vez que elas são impermeáveis a gases, flexíveis e recicláveis. Uma aplicação crescente é na área de automóveis, onde peso e consumo de combustíveis são aspectos importantes (SHRIVER, 2008).

No lençol freático, devido à sua baixa solubilidade, os teores de alumínio não atingem geralmente alguns centésimos ou décimos de mg/L. Entretanto, devido ao processo de acidificação dos solos, onde o pH atinge valores inferiores a 5,0, há um aumento na dissolução de seus óxidos ou hidróxidos. A toxicidade aguda nos seres humanos por alumínio metálico e seus compostos

é baixa, por outro lado, é altamente prejudicial ao crescimento das plantas (MACHADO, 1997).

### 2.3.2 Cádmio

O cádmio pertence, junto com o cobre e zinco, ao Grupo XII da Tabela Periódica. Na sua forma metálica, apresenta-se como um sólido prateado e de consistência mole. É extensamente distribuído na crosta terrestre e apresenta concentração média em torno de  $0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$  (WHO, 1992).

Elevadas concentrações podem ser encontradas em rochas sedimentares e fosfatos marinhos. A utilização industrial tem variado bastante, seu uso em baterias tem superado o uso tradicional como pigmentos, estabilizadores e ligas (CARDOSO, 2001).

Numerosas atividades humanas resultam em lançamentos de significativa quantidade de cádmio para o meio ambiente. Sua emissão tem origem em duas grandes categorias: fontes naturais e antropogênicas. As emissões ocorrem para o ar, água e solo, e o intercâmbio entre os três meios é considerado importante. O montante emitido no ar tem maior mobilidade do que na água, que por sua vez é maior que no solo.

Mais especificamente, este elemento pode adentrar os sistemas aquáticos devido ao intemperismo, erosão do solo, descargas atmosféricas diretas devido a operações industriais, vazamento de aterros e locais contaminados e pelo uso de lodos de esgoto e fertilizantes na agricultura. O cádmio proveniente de efluentes industriais que contaminam a água doce pode ser rapidamente adsorvido a material particulado e desta forma constituir um significativo depósito (WHO, 1992).

A maior parte do cádmio produzido é empregada para proteger o aço da corrosão. Porém, também é aplicado em barras de controle para reatores nucleares; baterias “recarregáveis” (Ni/Cd) e como pigmentos de tintas (ALMEIDA, 2007; MENDES, 2006; ARAÚJO, 2005; LEE, 2000).

Deste modo, o cádmio e seus compostos são considerados muito perigosos ao meio ambiente e à saúde do homem. Além da sua ecotoxicidade, são compostos que se acumulam na cadeia alimentar atingindo o homem em concentrações tais que, aliadas à cinética do metal, caracteristicamente lenta em termos de excreção, tornam-se altas devido ao caráter cumulativo que apresentam. São, portanto, capazes de causar danos irreversíveis aos seres humanos (CARDOSO, 2001).

### 2.3.3 Chumbo

O chumbo é um dos elementos do Grupo XIV da Tabela Periódica. É obtido a partir dos minérios, onde se encontram na forma de sulfetos, os quais são convertidos em óxido, sendo reduzido pelo carbono em alto forno (SHRIVER, 2008). Possui coloração branco-azulada, tornando-se acinzentado quando exposto ao ar, é muito macio, altamente maleável, com baixa condutividade elétrica e altamente resistente à corrosão (PAOLIELLO, 2001).

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg/kg. As maiores fontes naturais são emissões vulcânicas e intemperismo geoquímico (WHO, 1995).

O seu baixo ponto de fusão levou ao seu uso em soldas, e sua alta densidade ( $11,34 \text{ g cm}^{-3}$ ) levou ao seu uso em munições e blindagens para radiações ionizantes. O óxido de chumbo é adicionado ao vidro para aumentar o seu índice de refração e formar o “vidro chumbo” ou “cristal” (SHRIVER, 2008).

O chumbo depositado nos lagos, rios e oceanos é proveniente da atmosfera ou do escoamento superficial do solo, oriundo de fontes naturais ou antropogênicas, como de baterias. O metal que alcança a superfície das águas é adsorvido aos sólidos suspensos e sedimentos. Em sistemas aquáticos contaminados, uma pequena fração do chumbo está dissolvida na água, pois a maior parte do metal encontra-se fortemente ligada ao sedimento (WHO, 1995)

O chumbo ocorre como contaminante ambiental e as concentrações no meio ambiente crescem de acordo com o aumento do seu uso industrial. O



chumbo, mesmo em baixas concentrações, é estranho ao metabolismo humano, podendo interferir em diversas partes do metabolismo e causar intoxicações (MAVROPOULOS, 1999)

### 2.3.4 Cobre

O cobre, metal marrom-avermelhado, é o primeiro elemento do Grupo XI da tabela periódica. Dentre suas propriedades destacam-se a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, resistência à corrosão, capacidade de se amalgamar e aspecto agradável (WHO, 1998).

A combinação única das propriedades desse metal determina sua ampla aplicação na produção de ligas, manufatura de fios e condutores, galvanoplastia, utensílios de cozinha e tubulações residenciais, nos aquecedores solares, para linhas de serviço, manufatura de moedas, inseticidas, fungicidas, algicidas e desinfetantes, tintas antiincrustantes, eletrodos e pigmentos (GUNTHER, 1998 apud PEDROZO, 2001).

Por estar presente na crosta terrestre, a principal fonte natural de cobre são as poeiras. Outras fontes naturais são os vulcões, incêndios florestais e névoas aquáticas. Como os outros metais, é também distribuído através do meio ambiente pela precipitação e fluxo das águas que transportam as partículas. Dependendo deste fluxo, as partículas se depositam e formam os sedimentos.

As fontes antropogênicas de cobre incluem a emissão pelas atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais. Outras fontes de menor relevância incluem seu uso como agente antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizante, algicidas, suplemento alimentar) e excretas de animais e humanos (esgotos) (WHO, 1998).

Em sedimento, o cobre é rapidamente adsorvido dependendo do tipo de sedimento, do *pH*, dos cátions presentes, da presença de ligantes e dos óxidos de manganês e ferro (ALMEIDA, 2007). A quantidade da matéria orgânica apresenta uma grande influência na forma como o cobre se encontra

no sedimento. Quando esse teor é baixo, a maior parte do cobre que ele contém se encontra na fração residual associado à rede silicática das argilas. Em condições contrárias o cobre se associa principalmente aos sulfetos e à matéria orgânica. Em sedimentos desprovidos de oxigênio, o cobre pode reagir com diferentes espécies orgânicas e inorgânicas de enxofre, formando uma grande variedade de complexos solúveis e insolúveis, como, por exemplo, a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelita ( $\text{CuS}$ ), entre outros. Esses sulfetos apresentam baixa mobilidade e biodisponibilidade (GARLIPP, 2006).

Para elementos essenciais como o cobre há riscos associados ao ingresso corpóreo tanto em baixas como em concentrações elevadas do metal. A faixa de concentrações que preenchem os requisitos biológicos e previnem a toxicidade pode ser estreita. Assim, na avaliação do risco estes dois aspectos – essencialidade e toxicidade – devem ser considerados tanto para o homem como para outras espécies do meio ambiente (PEDROZO, 2001).

### 2.3.5 Cromo

O cromo é um elemento de transição do Grupo VI, de coloração cinza aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão. É o sétimo metal mais abundante na Terra e não é encontrado livre na natureza (SILVA, 2001).

Ocorre nos estados de oxidação entre  $-2$  a  $+6$ , porém as espécies  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}$  (II),  $\text{Cr}$  (III) e  $\text{Cr}$  (VI) são as mais comuns. A forma bivalente é facilmente oxidada à forma trivalente pelo ar. Com relação à toxicidade para o homem somente as espécies de cromo tri e hexavalente são importantes (WHO, 1988).

Segundo Garlipp (2006), devido ao  $\text{Cr}^{+6}$  ser um forte agente oxidante, ele é rapidamente convertido a  $\text{Cr}^{+3}$  pela matéria orgânica e metais presentes no sedimento. As pequenas quantidades de  $\text{Cr}^{+6}$  em sedimentos geralmente estão firmemente ligadas à matéria orgânica e ao óxido de ferro que cobre as partículas de argila.

Os compostos de cromo III têm baixa toxicidade e não há indicações de efeitos severos a eles atribuídos. Suas ações são semelhantes à do cromo VI,

porém com muito menor intensidade, provavelmente devido à sua menor absorção (LARINI, 1997).

O cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas (WHO, 1988). Quase todo o cromo hexavalente existente no meio ambiente é proveniente das atividades humanas (SILVA, 2001).

Dentre as principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente estão as emissões decorrentes da fabricação do cimento, soldagem de ligas metálicas, fundições, manufatura do aço e ligas, indústria de galvanoplastia, lâmpadas, minas, lixos urbano e industrial, incineração de lixo, cinzas de carvão, curtumes, preservativos de madeiras e fertilizantes (WHO, 1988).

### **2.3.6 Ferro**

O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, compondo 30 % da massa total do planeta. Este metal de transição é encontrado no Grupo VIII da tabela periódica. Uma pequena parte, de origem meteorítica ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro (GUIMARÃES, 2007; LIMA, 2001; PEDROZO, 2001).

O ferro puro é um metal branco-prateado, maleável, muito reativo, facilmente oxidável, raramente comercializado nessa forma (LIMA, 2001; PEDROZO, 2001). Já os óxidos de ferro são coloridos, variando entre amarelo, marrom, vermelho e negro, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Assim, o ferro é uma importante fonte de coloração presente nas rochas (GUIMARÃES, 2007).

A formação do minério de ferro e a precipitação de óxidos de ferro são importantes exemplos da movimentação e constante redistribuição deste elemento no ambiente. Em atmosfera oxidante, a formação de óxidos de ferro foi predominante, sobretudo na superfície da Terra. Intemperismos, contudo, encarregaram-se do processo de redistribuição do metal nos vários

compartimentos globais, nos quais, hoje se encontram esses compostos (GUIMARÃES, 2007).

Constitui fontes naturais de contaminação do ferro o desgaste natural das rochas contendo minérios de ferro, meteoritos e escoamento superficial do metal. Entre as fontes antropogênicas de ferro de origem industrial estão as emissões pelas atividades de mineração, fundição e soldagem. Já as de origem urbana estão os efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano (LIMA, 2001; ABU-HILAL, 1990; PEDROZO, 2001).

Dentre as indústrias que mais utilizam o ferro como matéria-prima encontra-se as indústrias metalúrgicas e siderúrgicas para a fabricação de imãs, tintas, pigmentos, abrasivos e compostos para polimento; soldagem de metais e ligas metálicas, sendo a mais importante o aço, devido às suas qualidades diversificadas, como dureza, ductibilidade, resistência à corrosão, entre outras (LIMA, 2001).

O ferro, elemento essencial a todas as formas de vida, é um componente chave na manutenção da homeostase celular. Tanto a deficiência quanto o excesso de ferro são prejudiciais ao organismo humano e as conseqüências são as mais diversas. Não há evidências de carcinogenicidade em humanos ou animais (LIMA, 2001; PEDROZO, 2001).

### **2.3.7 Fósforo**

O fósforo foi obtido pela primeira vez por Hennig Brandt, em 1669, que ao tentar obter ouro a partir de urina e areia obteve um sólido branco que brilhava no escuro e confundiu com ouro. Este elemento foi chamado de fósforo, do grego “que possui luz”. Hoje, a principal matéria-prima para a produção do fósforo elementar e do ácido fosfórico é a rocha fosfáltica, que são os restos de organismos antigos, insolúveis, esmagados e compactados, consistindo basicamente dos minerais fluorapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , e hidroxiapatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (SHRIVER, 2008).

O fósforo é um elemento essencial para a manutenção da vida, tanto como material estrutural em animais superiores, como no metabolismo essencial de plantas e animais. Participa da constituição dos dentes, do material genético (DNA e RNA), das moléculas de energia (ATP e ADP) e de fertilizantes (LEE, 2000 apud NASCIMENTO, 2008).

É também considerado um nutriente limitante para a produção primária das células fitoplanctônicas dos sistemas aquáticos costeiros e tem sido considerado como principal responsável pela eutrofização artificial em águas continentais (MARINS, 2007). O fósforo é responsável pelo crescimento das algas e, quando em elevadas concentrações em lagos e represas, pode conduzir a um crescimento exagerado desses organismos (NASCIMENTO, 2008; MENDES, 2006).

Na indústria, o fósforo é utilizado para o desenvolvimento da pirotecnia, bombas de fumaça e na fabricação do aço e ligas. Mais especificamente, os hidrogenofosfatos são componentes importantes dos fertilizantes e o fosfato de sódio é usado como agente de limpeza, amaciante de água e para impedir a formação de depósitos nas caldeiras e tubulações (SHRIVER, 2008).

O fósforo presente ou emitido para os estuários pode ser originário de fontes naturais ou antrópicas. São fontes naturais significativas de fósforo o intemperismo das rochas fosfáticas, as chuvas e a lixiviação dos solos pelas águas das chuvas. O fósforo de origem antrópica é procedente principalmente, do uso indiscriminado de fertilizantes químicos nos solos, os quais são altamente solúveis em água, ou pelas emissões de efluentes urbanos que contém polifosfatos dos produtos de limpeza e ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados dos efluentes sanitários não tratados (MARINS, 2007).

### 2.3.8 Manganês

O manganês é um metal de transição do grupo VII da Tabela Periódica. Por ser um elemento de transição, algumas propriedades são características, como possuir várias formas e estados de oxidação (0 a +7) e formar diversos compostos coloridos e paramagnéticos. Ainda, pode se apresentar como um sólido, frágil, quebradiço, lustroso ou como um pó branco-acinzentado (WHO, 1999).

O Mn é mais reativo do que seus vizinhos na tabela periódica. Reage lentamente com  $H_2O$ , liberando  $H_2$ , e se dissolve facilmente em ácidos diluídos. Este metal quando finamente dividido é pirofórico quando exposto ao ar, mas quando maciço não reage, a não ser, quando aquecido. Além disso, apresenta pontos de fusão e de ebulição elevados (ALMEIDA, 2007; LEE, 2000).

Este elemento é essencial para o homem assim como para grande variedade de organismos vivos, no entanto, quando presente em concentrações acima do recomendável, é associado à intoxicações com sintomas diversos. Encontra-se largamente distribuído na natureza, onde os óxidos, os carbonatos e os silicatos constituem os seus compostos mais abundantes (LARINI, 1997).

Em águas naturais, o manganês ocorre em pequenas concentrações devido à lixiviação de minerais e solos; raramente são encontrados na água em concentrações superiores a 1,0 mg/L (MARTINS, 2001). No entanto, é freqüentemente transportado nos rios, adsorvido em sedimentos suspensos, dependendo principalmente da sua capacidade de troca iônica (WHO, 1999).

A presença deste metal no solo e na água pode ser originária de produtos e descargas industriais, rejeitos de minas, fertilizantes e determinados tipos de desinfetantes (MARTINS, 2001).

O manganês tem muitas aplicações na indústria, sendo usado na fabricação de pilhas secas, de fertilizantes e fungicidas, em eletrodos para solda e em ligas (LARINI, 1997).

### 2.3.9 Níquel

O níquel pertence ao grupo X da Tabela Periódica, onde suas características físico-químicas são: cor branco-prateado, brilhante, muito dúctil e maleável, razoavelmente duro, que pode ser facilmente forjado e soldado, com boa condutividade térmica e elétrica (ALMEIDA, 2007; ARAÚJO, 2005; LEE, 2000)

O níquel se combina com outros metais para formar ligas altamente resistentes à temperatura e à corrosão que são utilizadas na cunhagem de moedas e fabricação de jóias. Também é usado em baterias de celulares, placas elétricas, veículos, armamentos, utensílios domésticos e como catalisadores (ALMEIDA, 2007; GARLIPP, 2006; ARAÚJO, 2005).

As fontes antropogênicas são a queima de combustíveis fósseis, a incineração do lixo, a galvanoplastia, os esgotos sanitários e a liberação dos resíduos das indústrias que utilizam o níquel, ligas e compostos, no seu processo de fabricação ou fundição (MENDES, 2006; ARAÚJO, 2005).

É um elemento relativamente abundante em solos e sedimentos, sendo que suas concentrações são próximas a de  $50 \mu\text{g g}^{-1}$  em peso seco em sedimentos marinhos e estuarinos. A concentração deste elemento é com frequência correlacionada positivamente com a quantidade de argila dos sedimentos. Em sedimentos oxidados, a maior parte do níquel potencialmente biodisponível se encontra complexado com óxidos de ferro e manganês (GARLLIP, 2006).

A toxicidade do níquel é influenciada por alguns abióticos como: dureza, pH, temperatura, salinidade e a presença de partículas orgânicas e inorgânicas. Em seres humanos, os principais sintomas de intoxicação relatados são náuseas, vômito, diarreia, vertigens, fraqueza, dor de cabeça e falta de ar (GARLLIP, 2006).

As concentrações de níquel nas amostras de águas naturais se apresentam geralmente em níveis de traços. No entanto, quando se analisa o sedimento na mesma área, suas concentrações são bem mais altas acima do limite de detecção dependendo do equipamento e da metodologia utilizada

para esse elemento, sugerindo que o níquel liga-se ao sedimento, formando complexos (SANTOS, 2006).

A fixação do níquel em sedimentos superficiais é determinada principalmente pela presença de óxidos /hidróxidos, carbonatos e silicatos de ferro e manganês (SIQUEIRA, 2006).

### **2.3.10 Zinco**

O zinco é um metal do grupo XII da Classificação periódica dos elementos, de coloração prateada, brilhante quando polido, que se torna ligeiramente opaco ao entrar em contato com o ar, devido à formação de uma camada autoprotetora de óxido ou carbonato. É relativamente mole quando comparado com outros metais de transição e apresenta baixos pontos de fusão e ebulição (ARAÚJO, 2005; LEE, 2000)

Apesar de essencial aos seres vivos, este metal pode, em concentrações elevadas, tornar-se tóxico para plantas e animais. Para o homem, funciona como elemento necessário ao metabolismo. No entanto, a exposição por pouco tempo, mas com dosagem elevada de zinco pode causar vômitos, náuseas e cólicas estomacais. Já a exposição prolongada pode provocar anemia e diminuição do nível de colesterol bom (SOUZA, 2006)

Na natureza, o zinco é encontrado como sulfeto, muitas vezes associado a outros elementos metálicos como chumbo, cádmio, cobre e ferro (SIQUEIRA, 2006). Sua concentração nos solos é governada pelos processos de adsorção/desorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, que podem ser influenciados por diversas propriedades dos solos, tais como pH, conteúdo de argila, teor de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica (MARTINEZ & MOTTO, 2000 apud SOUZA, 2006)

O aumento da concentração desse elemento no meio ambiente pode ser resultado da aplicação de agrotóxicos, fertilizantes orgânicos e inorgânicos, corretivos e resíduos domésticos e industriais na agricultura, de rejeitos de minas, incineração de lixo, de descargas industriais do tipo combustíveis fósseis e metalúrgicas (SOUZA, 2006)



Na indústria, é usado em grandes quantidades no revestimento de ferro para evitar a corrosão, na galvanização, na fundição de peças metálicas, em pilhas secas, equipamentos para automóveis, produtos de uso médico e dentário, antibióticos fungicidas e lubrificantes, cosmética, cerâmicas e em indústrias gráficas (NASCIMENTO, 2008).

## 2.4 GRANULOMETRIA

De uma forma geral, a parte sólida dos solos é composta por um grande número de partículas que possuem diferentes dimensões. A Granulometria ou Análise Granulométrica dos solos é o processo que visa definir em determinadas faixas, pré-estabelecidas, o tamanho dos grãos, a percentagem em peso que cada fração possui em relação à massa total da amostra em análise.

Neste item, são apresentados aspectos sobre granulometria, efeito do tamanho das partículas sobre a acumulação de algumas espécies metálicas, classificação dos solos baseados em critérios granulométricos e o método utilizado para a análise granulométrica.

### **2.4.1 Efeito do tamanho das partículas sobre a acumulação de espécies metálicas**

A variação do sedimento, conforme o tamanho e a composição das partículas têm importantes conseqüências, pois a mineralogia e o conteúdo de elementos traço dependem em alto grau do tamanho das partículas. As partículas mais finas (aquelas com diâmetro  $< 4 \mu\text{m}$ , chamada fração pelítica ou argila), geralmente são pobres em quartzo e feldspato potássico, mas ricas em minerais de argila, como caulinita, montmorilonita, muscovita e paragonita, em relação às partículas mais grossas (frações silte – entre 4 e  $63 \mu\text{m}$ , e areia -  $> 63 \mu\text{m}$ ). A fração pelítica também é enriquecida em ferro, sob a forma de

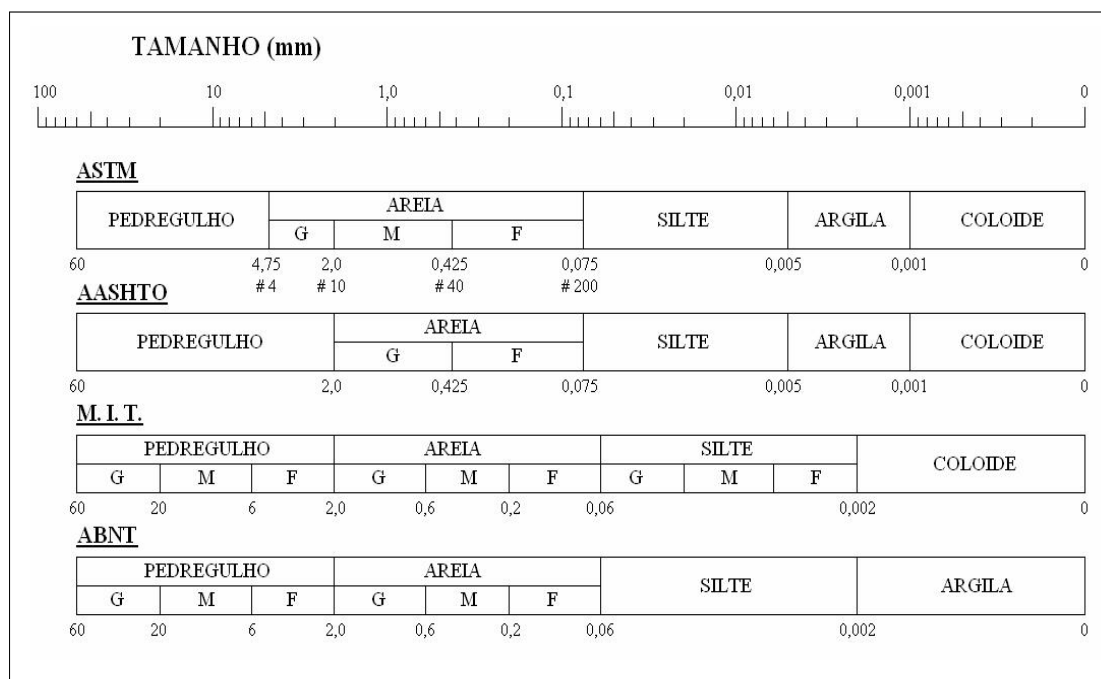
óxidos de ferro ou como ferro associado às argilas, e em matéria orgânica. A fração fina contém não apenas uma grande proporção de argila, ferro e matéria orgânica, mas também elevadas concentrações de elementos traço. Os resultados obtidos por Padmalal e colaboradores (1997 apud GARLIPP, 2006) mostram a importância de se analisar a fração fina para a obtenção da concentração dos metais traço.

Sedimentos contaminados freqüentemente mostram um enriquecimento similar de metais nas frações mais finas e vários autores têm sugerido que o grau de contaminação pode ser propriamente estimado apenas pela análise da fração pelítica. Contudo, existem situações nas quais os metais contaminantes atingem as frações mais grossas do sedimento. As atividades de mineração e fundição de lixo podem em alguns casos aumentar a concentração de metais nas frações mais grossas em relação às frações mais finas. Portanto, é importante se determinar as concentrações de metais nas várias frações de sedimentos contaminados, como também no sedimento de *background* (HOROWITZ, 1991; WARREN, 1981 apud GARLIPP, 2006)

#### **2.4.2 Classificação dos solos baseados em critérios granulométricos**

Os solos recebem designações segundo as dimensões das partículas compreendidas entre determinados limites convencionais, conforme apresentado no **Quadro 1**, estão representadas as classificações adotadas pela ASTM (American Society for Testing Materials), AASHTO (American Association for State Highway and Transportation Officials), ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e MIT (Massachusetts Institute of Technology) (TAVARES, 2006)

**Quadro 1** - Escalas granulométricas adotadas pelas ASTM, AASHTO, MIT e ABNT.



Fonte: (TAVARES, 2006)

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT/NBR 6502/95) define a seguinte terminologia:

➤ **Bloco de rocha** – Fragmentos de rocha transportados ou não, com diâmetro superior a 1,0 m.

➤ **Matacão** – fragmento de rocha transportado ou não, comumente arredondado por intemperismo ou abrasão, com uma dimensão compreendida entre 200 mm e 1,0 m.

➤ **Pedregulho** – solos formados por minerais ou partículas de rocha, com diâmetro compreendido entre 2,0 e 60,0 mm. Quando arredondados ou semi-arredondados, são denominados cascalhos ou seixos. Divide-se quanto ao diâmetro em: **pedregulho fino** – (2 a 6 mm), **pedregulho médio** (6 a 20 mm) e **pedregulho grosso** (20 a 60 mm).

➤ **Areia** – solo não coesivo e não plástico formado por minerais ou partículas de rochas com diâmetros compreendidos entre 0,06 mm e 2,0 mm. As areias de acordo com o diâmetro classificam-se em: **areia fina** (0,06 mm a 0,2 mm), **areia média** (0,2 mm a 0,6 mm) e **areia grossa** (0,6 mm a 2,0 mm).

➤ **Silte** – solo que apresenta baixo ou nenhuma plasticidade, baixa resistência quando seco ao ar. Suas propriedades dominantes são devidas à

parte constituída pela fração silte. É formado por partículas com diâmetros compreendidos entre 0,002 mm e 0,06 mm.

➤ **Argila** – solo de graduação fina constituída por partículas com dimensões menores que 0,002 mm. Apresentam características marcantes de plasticidade; quando suficientemente úmido, molda-se facilmente em diferentes formas, quando seco, apresenta coesão suficiente para construir torrões dificilmente desagregáveis por pressão dos dedos. Caracteriza-se pela sua plasticidade, textura e consistência em seu estado e umidade naturais.

### 2.4.3 Análise granulométrica

A análise granulométrica pode ser realizada por peneiramento, quando temos solos granulares como as areias e os pedregulhos, por sedimentação, no caso de solos argilosos, ou pela combinação de ambos os processos (<http://wapedia.mobi/pt/Granulometria>, acessado em maio de 2008)

Em ambientes naturais, tanto a matéria orgânica como os elementos metálicos tendem a se concentrar preferencialmente na superfície dos sedimentos, os quais são materiais arenosos e/ou argilosos presentes nos fundos de sistemas aquáticos. Este tipo de material não mostra somente as características atuais da situação ambiental da região, mas também as informações acumuladas em certo período.

O sedimento dos sistemas aquosos representa uma grande fonte de estudo, pois são formados por material sólido carregado pelo vento, gelo e água da superfície da terra. Também se origina pela deposição de material orgânico, provenientes de animais e vegetais, que vivem no local. Ele constitui uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, lagos e reservatórios, durante muitos anos (BOSTELMANN, 2006).

Os processos biogeoquímicos controlam tanto o acúmulo quanto a redistribuição das espécies químicas. Outro fator que influencia a adsorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas é o tamanho da partícula. A tendência observada é que quando o grão diminui, as

concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam. Esta tendência primária é devido ao fato das pequenas partículas terem grandes áreas de superfície para a adsorção por contaminantes (BOSTELMANN, 2006).

A caracterização química deve determinar as concentrações de poluentes no sedimento, na fração total (partículas < 2 mm) (CONAMA, 2004).

As Condições e Padrões de Qualidade da Água determinadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua Resolução N<sup>o</sup> 357/2005, Capítulo III, Seção 1, Artigo 9<sup>o</sup>, §2<sup>o</sup> com relação as substâncias poluentes diz que, “Nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, o sedimento e/ou biota aquática poderão ser investigados quanto à presença eventual dessas substâncias”.

## 2.5 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

A fração orgânica do solo que inclui resíduos vegetais e animais em diversos estágios de decomposição, células e tecidos dos organismos do solo e substâncias sintetizadas pela população do solo (LEMES, 2001).

O carbono ocorre em sedimento tanto na forma inorgânica como orgânica. A sua maior parte é procedente da matéria orgânica e de minerais carbonatados (LEMES, 2001).

Segundo Singer (1977 apud FÖRSTNER e WITTMANN 1981) as substâncias orgânicas dissolvidas são capazes de:

- ✓ Complexar elementos metálicos e aumentar a solubilidade destes;
- ✓ Alterar a distribuição entre as formas, oxidada e reduzida das espécies metálicas;
- ✓ Reduzir a toxicidade das espécies metálicas e alterar a disponibilidade para a vida aquática;
- ✓ Influenciar a extensão para o qual as espécies metálicas são adsorvidas na matéria suspensa;
- ✓ Afetar a estabilidade das espécies metálicas tal contaminante coloidal.

Segundo Stevenson (1994 apud LIRA, 2008), a matéria orgânica pode ser agrupada em substâncias húmicas e não húmicas. As substâncias não húmicas são compostas por substâncias com características químicas definidas, tais como, polissacarídeos, aminoácidos, açúcares, proteínas e ácidos orgânicos de baixa massa molar. As substâncias húmicas não apresentam características químicas e físicas bem definidas e se dividem em ácido húmico, ácido fúlvico e humina, com base nas características de solubilidade.

As substâncias húmicas são produtos intermediários no ciclo de decomposição da matéria orgânica, originados da ação da microvida existente no solo (oxidação biológica) e consistem numa série de compostos de coloração amarela a preta, de alto peso molecular (FRANCHI, 2004). Podem ocorrer também em rios, lagos, oceanos e em seus sedimentos. São conhecidas também como húmus e o termo ácido húmico foi originado de Berzelius em 1830, o qual classificou a fração húmica dos solos em (TAN, 1993 apud FRANCHI, 2004):

- ✓ Ácidos húmicos – fração solúvel em meio alcalino;
- ✓ Ácidos crênicos e apocrênicos – fração solúvel em água;
- ✓ Huminas – fração insolúvel e inerte;

Os materiais húmicos têm uma grande afinidade pelos cátions de algumas espécies metálicas de massa atômica elevada, de maneira que os extraem da água por meio de processos de troca iônica. A fixação de cátions metálicos ocorre, em grande parte, por meio da formação de complexos dos grupos COOH dos ácidos húmicos e fúlvicos (BAIRD, 2002).

Os ácidos húmicos formam normalmente complexos insolúveis em água, ao passo que os complexos dos ácidos fúlvicos, de menor tamanho, são solúveis em água (BAIRD, 2002).

A matéria orgânica tem uma boa capacidade de adsorção para algumas espécies metálicas de massa atômica elevada. Esta afinidade pode tanto concentrar espécies metálicas no ambiente, impactando-o, quanto pode ser empregada na remoção destas espécies metálicas em ambientes impactados. Uma importante propriedade física da matéria orgânica está associada à textura fina dos sedimentos, contendo geralmente uma porcentagem natural de material húmico derivado de transformações biológicas de plantas e detritos de

animais. O material húmico pode estar presente como uma discreta partícula ou como uma camada em partículas de argila, pois ele aumenta a afinidade do sedimento com metais (FORSTNER; WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983).

Um efeito imediato no aumento do teor da matéria orgânica é o incremento dos sítios de adsorção, diminuindo a concentração das espécies metálicas na fase aquosa e gasosa do poluente. A adsorção é afetada por dois fatores: a hidrofobicidade do poluente (dificuldade em se dissolver na água) e a fração da matéria orgânica no sedimento (conteúdo de carbono orgânico). De acordo com vários estudos, muitos compostos hidrofóbicos podem ser altamente adsorvidos (MACKAY *et. al.*, 1985 apud GILBERTO, 2004).

A determinação de matéria orgânica em amostras ambientais tem merecido atenção de pesquisadores em diversos campos de atividade científica (águas, solos, sedimentos). A importância dessa determinação reside no fato de que a interpretação da ocorrência de matéria orgânica nesses ambientes representa efetiva contribuição sobre origem, natureza e destino final dessa matéria no ambiente considerado. Assim, por exemplo, a matéria orgânica presente em águas subterrâneas pode ser nociva à qualidade dessas águas, enquanto que quando transportada pelos rios ou presente em águas estuarinas é de importância vital para a cadeia alimentar. Para os solos esse parâmetro tem importância pedológica no que diz respeito à fertilidade química desses ambientes, enquanto que em sedimentos é indicativa dos processos geoquímicos associados ao ambiente geológico considerado (DIAS, 2004).

## 2.6 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES)

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) surgiu na década de 70 e foi inicialmente desenvolvida como alternativa à Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) e outras técnicas como Espectrometria de Emissão Atômica por arco e centelha. O ICP OES, comparado à EAA, por exemplo, tem somente cerca de metade de sua história comercial e um décimo ou menos de número de unidades em

operação no mundo. Apesar disso, os aperfeiçoamentos do instrumento e novas aplicações para o plasma estão ocorrendo em velocidade mais elevada (PETRY, 2005)

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é tradicionalmente utilizada para a análise de solos e sedimentos. A técnica de ICP OES tem sido utilizada amplamente devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como ampla faixa dinâmica linear.

O plasma é uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz uma sensibilidade adequada para maioria dos metais e não-metais, em diferentes faixas de concentração e esta técnica de análise é aplicável à determinação de sólidos, líquidos e gases e tem a capacidade de produzir resultados rápidos e úteis para controle de processos, tais como, o controle de tratamento de efluentes (HARPER, 2006)

O propósito da técnica de ICP OES é determinar desde baixas concentrações de metais e metalóides até %.

## **2.6.1 Emissão atômica e plasma: definições**

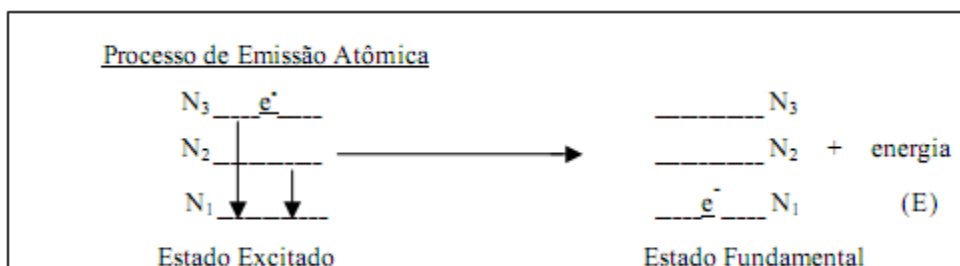
### 2.6.1.1 Emissão atômica

A técnica de emissão atômica se baseia na determinação da emissão de radiação nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético por átomos ou íons excitados.

A amostra em solução, por meio da nebulização, transforma-se em aerossol o qual após dessolvatação passa a partícula seca que, por volatilização-dissociação, vai para a forma de vapores atômicos–vapores iônicos, os quais são excitados na forma de átomos-íons. A tendência dos elétrons excitados é de voltarem ao estado fundamental e ao fazerem-no, devolvem a energia absorvida, onde os comprimentos de onda são



característicos de cada elemento (**Figura 1**), e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação (OLIVEIRA, 1998 apud LEMES, 2001).



**Figura 1** - Representação da emissão atômica

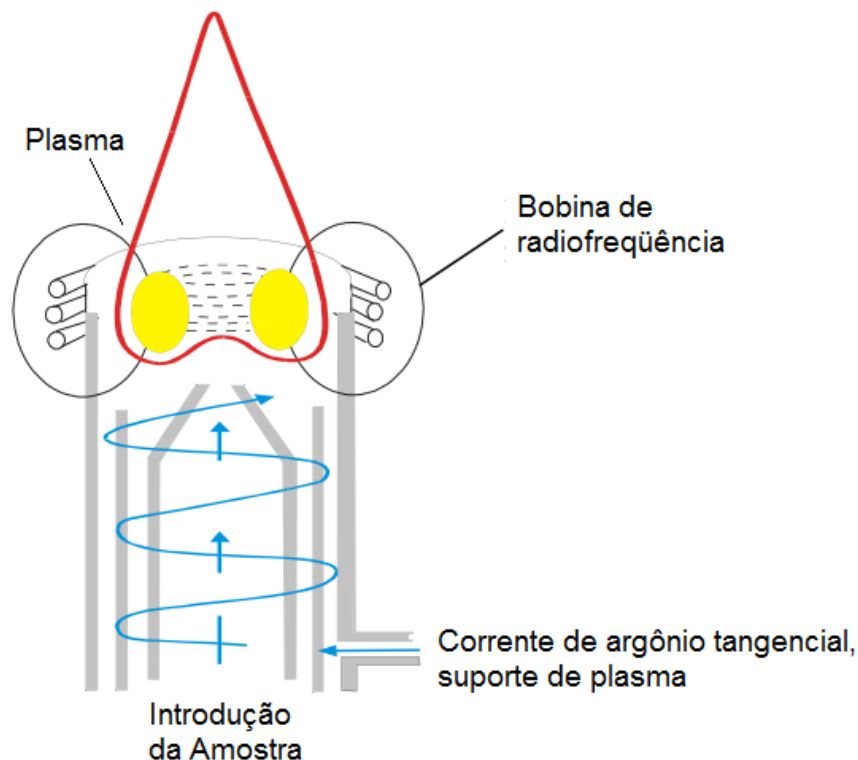
### 2.6.1.2 Plasma indutivamente acoplado

O plasma é um gás parcialmente ionizado, formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência acoplada ao gás argônio e usada como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e sólidas (LEMES, 2001).

O dispositivo para este tipo de plasma, chamado de tocha, consiste em três tubos de quartzo concêntricos abertos nas extremidades através dos quais circula o gás de argônio (**Figura 2**). Pelo tubo interno, central, flui a corrente de argônio que carrega a amostra na forma de aerossol até o centro do plasma onde os átomos são excitados. No tubo intermediário passa o fluxo de argônio responsável pela estabilidade do plasma, este fluxo alimenta a tocha do plasma e é excitado pela fonte de radiofrequência. A energia para manter a tocha do plasma é fornecida por um gerador de radiofrequência acoplado no plasma por meio de uma bobina de indução. Por causa da ação da bobina como indutor, a fonte é chamada de “plasma indutivamente acoplado”. O tubo externo tem como função a refrigeração da tocha ao mesmo tempo em que elimina os depósitos de sais das paredes da tocha confinando o plasma em uma única região (VINADÉ, 2005).

A tocha do plasma tem início por uma centelha e, então, se auto-sustenta. A temperatura no interior do plasma é altíssima, requerendo um isolamento térmico. Este isolamento é feito pelo tubo externo, fluindo argônio

frio tangencial ao redor das paredes do tubo central (argônio auxiliar). A **Figura 2** mostra o esquema de uma fonte de plasma ICP (VINADÉ, 2005).



**Figura 2** - Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio.

### 2.6.2 Tipos de equipamentos

- ICPs seqüenciais: o monocromador desloca-se até o ponto do espectro em que se encontra a linha escolhida para a dosagem, varrendo um pequeno intervalo (0,1 nm) ou fixando-se sobre o pico para quantificação.
- ICPs simultâneos: analisam ao mesmo tempo os elementos programados através de canais fixos colocados em posições adequadas. A obtenção simultânea de dados é vantajosa quando a velocidade é crítica ou o número de amostras para dosagem de muitos elementos é elevado.

### 2.6.3 Principais compartimentos de um ICP

- ✓ Gerador de rádio-freqüência: transferência de energia para atomização, ionização e excitação.
- ✓ . Sistema óptico e detecção: transferência de radiação, resolução espectral e conversão de sinal radiante em sinal elétrico.
- ✓ . Sistema de introdução de amostras: produção e transporte de aerossol (solução ou sólido) ou vapor.

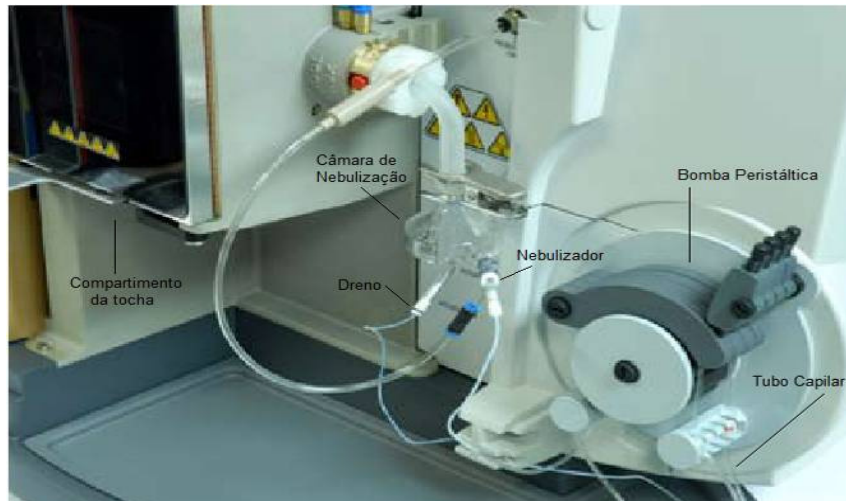
O sistema mais comum de introdução de amostras líquidas no plasma consiste de nebulizador e câmara de nebulização. As amostras são transportadas para o plasma com o auxílio de um gás inerte (argônio, por exemplo), através do tubo central da tocha.

A amostra é introduzida seguindo na forma de aerossol nos nebulizadores pneumáticos ou por nebulizadores ultra-sônicos. O nebulizador de Fluxo Cruzado tem uma boa resistência ao ácido fluorídrico (HF) e não entope facilmente, ele suporta solução contendo 5% de sólidos totais dissolvidos. O nebulizador tipo “Meinhard” dá uma boa sensibilidade para soluções com concentração salina abaixo de 1%. Para soluções com alta concentração de sólidos totais dissolvidos é usado o nebulizador tipo spray (também conhecido como “V-groove”, pois possui uma reentrância sob a forma de V no injetor de argônio). Esse nebulizador é o mais adequado para soluções com alta viscosidade ou soluções com sujidade, tais como lamas, sendo menos susceptível a entupimentos por material suspenso na solução da amostra, devido ao fato de possuir uma estabilidade ao se aspirarem soluções salinas contendo de 10 a 20% de sólidos dissolvidos. O nebulizador tipo ultra-sônico requer uma concentração salina muito menor do que os nebulizadores pneumáticos (Fluxo Cruzado, Meinhard e V-groove), e resulta um aumento de sensibilidade da ordem de 10 a 50 vezes (VINADÉ, 2005; PETRY, 2005; LEMES, 2001).

Os nebulizadores pneumáticos produzem um aerossol altamente disperso e com gotículas de até 100 µm de diâmetro, sendo a maioria das partículas retidas pela câmara de nebulização aquelas com diâmetro menor do que 10

$\mu\text{m}$ , quando se emprega a combinação de nebulizadores pneumáticos e câmara de nebulização convencional (PETRY, 2005).

Um grupo de eventos ocorre para converter o material da amostra sob a forma de solução até obter-se átomos e íons no plasma. Na **Figura 3** é mostrada a introdução da amostra no plasma de um ICP OES. Inicialmente, a solução da amostra é bombeada para o nebulizador por uma bomba peristáltica através de um tubo capilar (flexível). O nebulizador converte a amostra em um fino aerossol (gotículas dispersas em gás), cujas partículas são separadas adequadamente por uma câmara de nebulização, sendo as gotículas com tamanho médio maior que 10 a 20  $\mu\text{m}$  descartadas. Isto é, somente uma fração da solução (da ordem de 2 a 5%) é efetivamente introduzida no plasma. A eficiência da nebulização em converter a solução em aerossol é afetada por parâmetros como a viscosidade e tensão superficial da solução, vazão da amostra e do gás na câmara de nebulização, assim como pelos tipos de câmaras de nebulização e nebulizadores utilizados (LEMES, 2001).



**Figura 3** - Sistema de introdução da amostra do ICP OES.

## 2.6 METODOLOGIAS PARA ABERTURA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

As técnicas de extração são mais usadas para determinação de traços de metais, elas são bastante variadas e dependem do elemento ou da forma química a ser extraída (ZOLOTOV, 1980). As técnicas de extração podem ser divididas em simples e múltiplas e ainda em seletivas e não seletivas, dependendo da especificidade da extração.

A extração seqüencial ou seletiva é o tipo de extração em que as diversas formas como os metais associados podem ser extraídos seletivamente de acordo com a forma de ocorrência. Neste tipo de extração, pode ser avaliado o potencial de remobilização do material estudado.

Das técnicas de extração proposta para análise de sedimento, a maioria consiste em ataque ácido ou uma mistura de ácidos fortes capazes de extrair os metais associados à rede cristalina, podendo ainda ser uma solução diluída de ácido capaz de remover apenas o metal fracamente ligado (FIGUEIREDO, 1997).

A preparação da amostra é a etapa crítica dentro de um protocolo analítico e envolve desde a simples diluição até a decomposição parcial ou total. No final da década de 70, a utilização da radiação microondas (MW) foi proposta como uma estratégia analítica para a decomposição de amostras e, gradualmente, está se tornando uma ferramenta comum no preparo de amostras. A utilização de frascos resistentes a alta pressão e ácidos oxidantes concentrados proporciona excelentes e rápidas decomposições. A mistura dos ácidos em frascos reacionais fechados aquecidos por radiação microondas tem sido utilizada eficientemente para a decomposição de materiais foliares, solos, materiais geológicos e tecnológicos (HARPER, 2006).

A introdução da preparação de amostra através da utilização de microondas ocorreu para decomposição de material biológico, com Abu-Samra *et. al.* (1975 apud MENDONÇA, 2006), e vem ao passar dos anos, tornando-se uma técnica cada vez mais popular, devido às suas inúmeras vantagens.

Na década de 80 houve um incremento na preparação de amostras de sedimento com a utilização de microondas domésticos adaptados para serem usados em laboratórios.

Trabalhos como o de Rantala e Loring (1989) utilizaram o microondas doméstico do tipo Panasonic modelo NE-7970C adaptado, para decompor amostras, num tempo de 50-60 segundos e 10-15 minutos em banho com água para esperar esfriar; as amostras foram os materiais de referência NRCC MESS-1 sedimento marinho, USGS G-2 granito e quartzo. As amostras (200 mg-silicato e 100 mg-quartzo puro) foram digeridas com 1 mL de água régia e 6 mL de HF, ao final da digestão colocavam 5,6 g de ácido bórico em 20 mL de água e diluíam para 100 mL, os metais Al, Si e Zn eram analisados por AAS e o Cr por GFAAS.

Já na década de 90 a preparação de amostras através da utilização do microondas passou do doméstico ao de fabricação específica para laboratório.

Hewitt e Cragin (1991) e Wakakuwa e Kimbrough (1992 apud MENDONÇA, 2006) realizaram trabalhos questionando a recuperação do antimônio pelo método da EPA SW 846 Método 3050, o qual se aplica a 22 metais. O uso do microondas-HNO<sub>3</sub> não conduzia a uma recuperação satisfatória, porque a digestão do Sb (III) em solos e sedimentos em presença de ácido nítrico e aquecimento, oxidava a Sb (V) formando provavelmente o Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que é rapidamente adsorvido na superfície de silicatos, outra possibilidade para perda de Sb é que o trióxido de antimônio é insolúvel em ácido nítrico, mas é solúvel em HCl, formando Sb(V) sob a forma do ânion o SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, que não é adsorvido por silicatos, portanto, o método deveria ter uma mistura de HNO<sub>3</sub>-HCl. Os autores demonstraram a perda de antimônio pelo método de EPA e a sua boa recuperação através da mistura de ácidos na proporção 1:1 e o material de referência NIST SEM-2704 (sedimento de rio) e a concentração do Sb sendo determinada por GFAAS.

Na década seguinte, vários métodos foram sugeridos, comparados e otimizados. Alguns dos trabalhos que se destacaram:

Cid *et. al.* (2002) realizaram um estudo de comparação entre procedimentos de extrações. Para isso utilizaram lama de esgoto, amostras de sedimento e material de referência certificado (CRM 483); analisando os elementos: Cu, Cr, Ni, Pb e Zn determinaram as suas concentrações por espectrometria por absorção atômica (AAS). As extrações empregadas foram: lixiviação com EDTA pelo método convencional e com microondas; lixiviação com ácido acético, convencional e com microondas, digestão ácida com

microondas e o método de extração seqüencial de Tessier. O pré-tratamento das amostras constava de secagem a 105°C até peso constante e peneiragem para separar a fração menor que 70 µm, porque um dos objetivos do trabalho era averiguar quais as condições no microondas que ajudariam a diminuir o tempo empregado na extração. Os melhores resultados encontrados foram para o método de extração simples com EDTA com microondas com um tempo de 40 e 80 segundos para lama de esgoto e sedimento, respectivamente, portanto, este procedimento simplificado permite estimar a mobilidade e a biodisponibilidade de metais pesados em amostras ambientais, reduzindo consideravelmente o tempo de análise de 12 horas, necessárias para as três primeiras frações do método de extração seqüencial de Tessier.

Hristozov *et. al.* (2004) otimizaram condições de digestão no microondas para determinação da concentração de 8 metais (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, e Zn) em amostras de material de referência BCR 146R (lama de esgoto de origem industrial). Obtiveram as condições mais eficientes com 120 psi de pressão, 30 minutos e mistura ácida de 3mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de HCl + 1 mL de HF.

Melaku *et. al.* (2005 apud MENDONÇA, 2006) compararam a digestão ácida em microondas versus extração com água régia, na determinação de elementos traço (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, e Zn), por ICP-MS, em amostras de material de referência CRM142, CRM143 que são diferentes tipos de solo. Várias combinações e volumes de ácidos HF, HCl e HNO<sub>3</sub> foram utilizados, chegando a conclusão que o método mais eficiente era a digestão no microondas empregando uma potência máxima de 500W, com um tempo total no procedimento de 19 minutos e com uma mistura ácida de: 2 mL de HNO<sub>3</sub> + 6 mL de HCl, para 0,25 g de amostra.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos adotados no desenvolvimento deste estudo é apresentado neste capítulo, compreendendo a definição da área de estudo, estações de coleta, amostragem, acondicionamento das amostras, preparo de soluções e procedimento analítico para a abertura das amostras de sedimento, determinações por ICP OES e análise granulométrica dos sedimentos,

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO E ESTAÇÕES DE COLETA

A abrangência da área de estudo tem grande influência no processo da amostragem, como localização dos pontos e o método mais apropriado. Assim o estudo de área necessita ser claramente definido dentro dos limites das cartas hidrográficas ou mapas topográficos.

Uma importante função da tecnologia de posicionamento é determinar a localização (latitude e longitude), de modo que seja possível efetuar no mesmo ponto de amostragem uma outra coleta, em um novo período de tempo. Existem vários sistemas de navegação e/ou indicadores de posição. O Sistema de Posicionamento Global (GPS) é geralmente escolhido como uma técnica de posicionamento exata, de fácil operação e economicamente mais disponível se comparado a outros sistemas mais sofisticados.

As coletas de amostras de sedimento foram realizadas em 12 (doze) estações ao longo do Estuário dos Rios Jundiá e Potengi. O esquema de amostragem foi baseado em uma prévia coleta de informações auxiliada pelo GPS mostrados na **Figura 4**, sendo que todos os dados utilizados foram registrados para o sistema de coordenadas UTM, conforme mostrados na **Tabela 1**. Todos os locais de amostragem foram estabelecidos de forma a assegurar que as amostras fossem as mais representativas possíveis para a caracterização do estuário, levando em consideração os efluentes lançados próximos aos locais de amostragem.



## PROGRAMA EMERGENCIAL DE MONITORAMENTO AMBIENTAL DOS ESTUÁRIOS DOS RIOS JUNDIAÍ E POTENGI

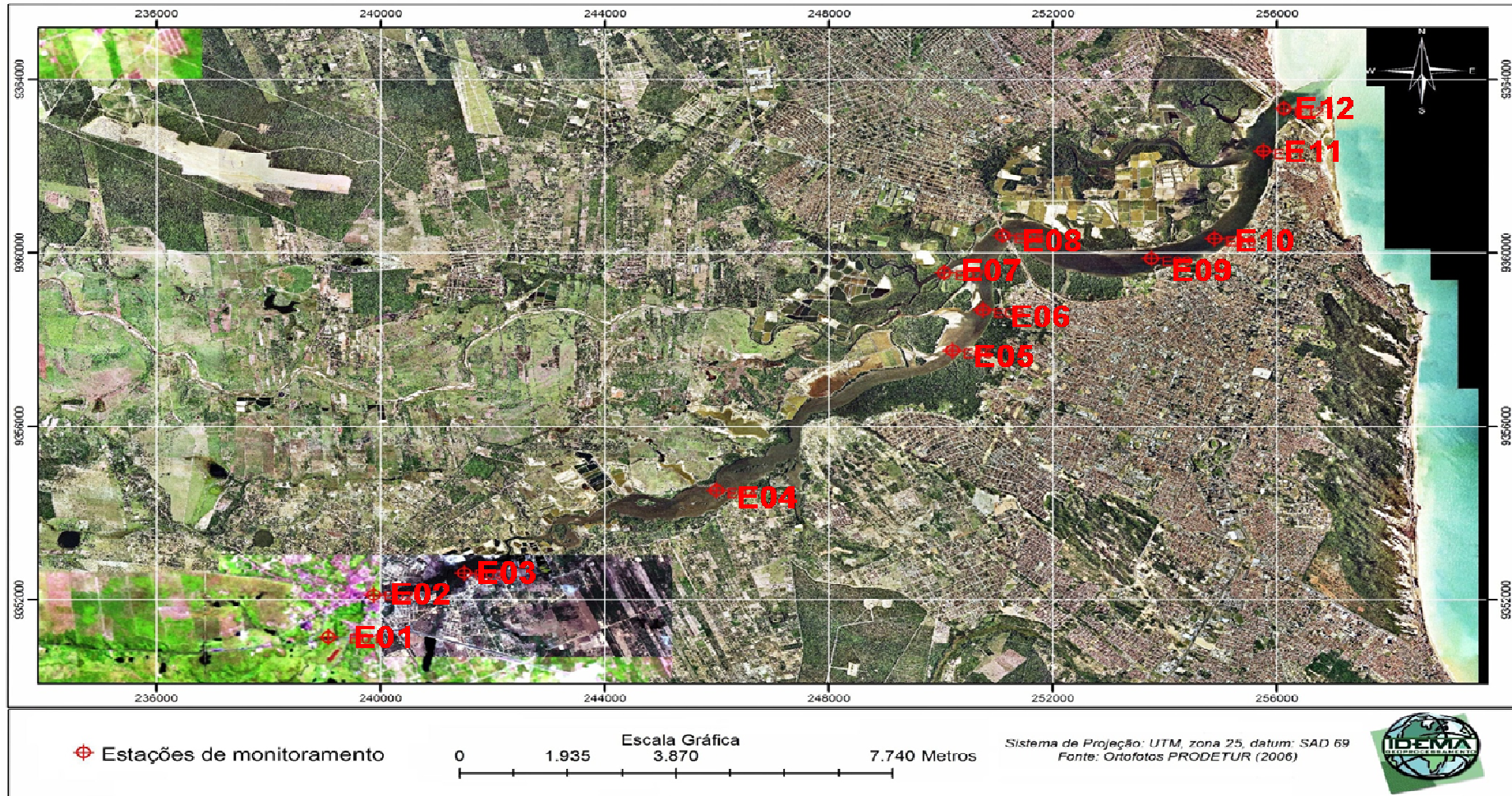


Figura 4 - Localização das estações de monitoramento do estuário Jundiá - Potengi

**Tabela 1** - Estações de coletas, suas coordenadas e as possíveis fontes poluidoras.

Pontos	Local	UTM X	UTM Y	Possíveis Fontes Poluidoras
E 01	R. Jundiá - Ponte sob a BR-226	239.079	9.351.141	Lançamento dos efluentes industriais tratados de uma empresa têxtil
E 02	R. Jundiá - Cidade de Macaíba – Hospital	239.871	9.352.113	Lançamento de esgotos domésticos sem tratamento da cidade de Macaíba.
E 03	R. Jundiá - Jusante do lançamento do CIA	241.497	9.352.619	Jusante do lançamento do SITEL do CIA, e de efluentes de carciniculturas.
E 04	R. Jundiá - Montante da Imunizadora Riograndense	246.001	9.354.524	Efluentes das estações de tratamento de imunizadoras e de carciniculturas
E 05	R. Jundiá - Montante do Curtume J. Motta	250.222	9.357.746	Lançamento de efluentes domésticos, sem tratamento, do bairro Felipe Camarão e efluentes carciniculturas
E 06	R. Jundiá/R. Potengi – confluência	250.768	9.358.678	Efluente doméstico, sem tratamento, do Bairro Nordeste, efluentes de carciniculturas e empresa de agropesca.
E 07	R. Golandim - Proximidades da sua desembocadura	250.071	9.359.543	Lançamento de efluentes Industriais do DIN, carcinicultura e empresa de agropesca, estações de tratamento de esgotos sanitários da CAERN e esgotos domésticos clandestinos.
E 08	R. Potengi - Ponte de Igapó	251.116	9.360.395	Efluentes da Cooperativa de Carcinicultores e Pescadores de Igapó, estações de tratamento da CAERN, indústria têxtil e esgotos domésticos clandestinos.
E 09	R. Potengi - Dique da Marinha do Brasil	253.767	9.359.873	Lançamento de esgoto pela CAERN do bairro das Quintas, Natal.
E 10	R. Potengi - Jusante do Canal do Baldo	254.899	9.360.328	Lançamento de esgoto do Canal do Baldo, Natal.
E 11	R. Potengi - Em frente ao late Clube	255.754	9.362.347	Proximidade dos tanques de armazenamento da PETROBRAS, e trânsito de navios e embarcações de pesca.
E 12	R. Potengi - Vão central da Ponte Newton Navarro	256.125	9.363.325	Foz do Rio Potengi.



Os locais de coleta selecionados e os locais de referência próximos a coleta podem ser visualizados nas figuras a seguir:



a) Local da coleta

b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 5** - Rio Jundiá - Ponte sob a BR-226, ponto E01

a) Local da coleta

b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 6** - Rio Jundiá - Cidade de Macaíba-Hospital, ponto E02

a) Local da coleta

b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 7** - Rio Jundiá - Jusante do lançamento do CIA, ponto E03





a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 8** - Rio Jundiá - Montante da Imunizadora Riograndense, ponto E04

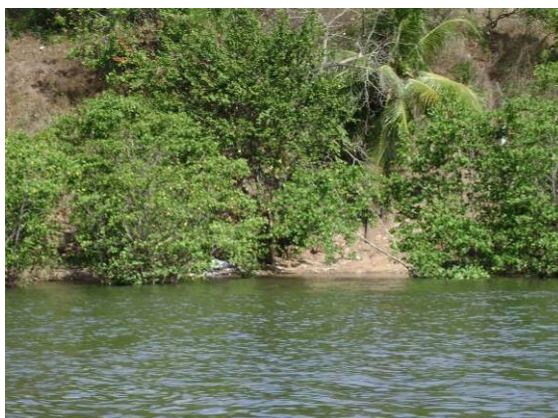
a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 9** - Rio Jundiá - Montante do Curtume J. Motta, ponto E05

a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 10** - Rio Jundiá/Rio Potengi - Confluência, ponto E06



a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 11** - Rio Golandim - Proximidades da sua desembocadura, ponto E07

a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 12** - Rio Potengi - Ponte de Igapó, ponto E08

a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 13** - Rio Potengi - Dique da Marinha do Brasil, ponto E09





a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 14** - Rio Potengi - Jusante do Canal do Baldo, ponto E10

a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 15** - Rio Potengi - Em frente ao late Clube, ponto E11

a) Local da coleta



b) Local de referência próximo à coleta.

**Figura 16** - Rio Potengi - Vão Central Ponte Newton Navarro, ponto E12:

### 3.2 AMOSTRAGEM, ACONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS E PREPARO DE SOLUÇÕES

Os procedimentos de limpeza e descontaminação dos materiais foram realizados no laboratório de abertura de amostra do NEPGN/UFRN. Os recipientes plásticos de coleta foram (um frasco por estação), previamente, lavados com detergente neutro, água corrente e água ultra pura. Todos os reagentes utilizados foram de grau p.a. O material utilizado em laboratório foi lavado com detergente neutro, água corrente, ácido nítrico 5 % e água ultra pura. Para todas as análises, as soluções analíticas (curva analítica) foram preparadas a partir de soluções padrão certificadas, Merck, SpecSol.

Para a coleta do sedimento foi utilizado um amostrador do tipo *van Veen* (**Figura 17**), pertencente ao grupo dos amostradores de superfície do tipo busca-fundo que apresentam a vantagem de serem geralmente leves, podendo ser utilizados em embarcações pequenas permitindo rapidez na coleta das amostras (BOSTELMANN, 2006).



**Figura 17** - Amostrador *van Veen*

Como mostra a **Figura 17**, o amostrador do tipo *van Veen* é um equipamento constituído de duas conchas articuladas por uma dobradiça, através de duas barras cruzadas presas ao cabo de aço que vai até a embarcação. A concha se mantém aberta com um sistema de travas que é liberado assim que o equipamento toca o fundo. O recolhimento do cabo faz com que as conchas se fechem coletando o sedimento. Por não ter vedação perfeita pode ocorrer lavagem da amostra (BOSTELMANN, 2006).

Para garantir e preservar as características das amostras de sedimento, desde a coleta até o momento de sua análise, foi utilizado os procedimentos de conservação. Esses procedimentos levam em consideração o tipo de vasilhame e o volume adequado para a determinação de cada parâmetro. Desta forma, as amostras coletadas foram acondicionadas em frascos plásticos e mantidas refrigeradas à temperatura de 4 °C.

### 3.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA A ABERTURA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

O preparo das amostras para análise consistiu na secagem de uma porção da amostra colocada em placa petri. As amostras de sedimento então foram levadas à estufa, da marca TECNAL com circulação e renovação de ar, modelo TE-394/2, à 60 °C até secura completa (peso constante). Em seguida, as amostras foram peneiradas em peneira de aço inoxidável com malhas de 1 mm (para a retirada dos cascalhos) e pulverizada em cadinho de porcelana.

Em seguida, foram pesados 0,5 g de cada amostra em balança analítica (TECNAL, modelo Mark 210A) e colocado em um vaso digestor de teflon, adicionado 10 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado e colocado no forno de microondas (Provecto Analítica, modelo DGT 100 Plus, **Figura 18**), cuja programação está indicada na **Tabela 2**. O método utilizado foi o 3051A da United States Environmental Protection Agency (US EPA). Após resfriamento, a amostra foi filtrada, em papel filtro qualitativo e avolumada a 50 mL com água ultra pura. A leitura das amostras foi feita em um ICP OES.





**Figura 18** - Digestor Provecto Analítica, DGT 100 Plus.

**Tabela 2** - Programação do digestor para a digestão das amostras de sedimento.

Estágio	Tempo (min.)	Potência (W)
1	6	300
2	7	800
3	7	0
4	5	800
5	10	0

### 3.4 PARÂMETROS ANALISADOS

#### 3.4.1 Os Elementos

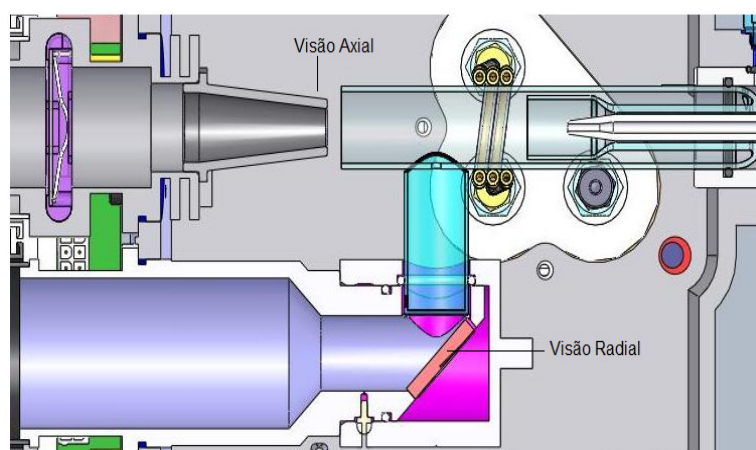
As análises químicas foram realizadas nos laboratórios de abertura de amostras e análises ambientais da Central Analítica do NEPGN (Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural), localizado na UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte).

Para a quantificação dos elementos Al, Cd, Cr, Cu, P, Pb, Ni, Fe, Mn e Zn foi empregada a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente, utilizando-se um ICP OES, modelo iCAP 6300, da marca Thermo Analítica, mostrado na **Figura 19**, que realiza medições seqüencialmente e possui configuração ótica duo (**Figura 20**), com vista de observação axial, para determinar elementos menores, e radial para os elementos maiores durante uma

mesma análise, cujos comprimentos de ondas, limites de detecção e quantificação, visão e unidades estão mostrados na **Tabela 3**.



**Figura 19** - Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)



**Figura 20** - Configuração ótica duo da tocha que mostra as vistas axiais e radiais.

**Tabela 3** - Comprimentos de onda, limites de detecção e quantificação dos elementos determinados por ICP OES.

Elementos	$\lambda$	LD	LQ	Unidade
Al	396,1	0,7200	2,4100	ppm
Cd	214,4	0,0001	0,0004	ppm
Cr	205,5	0,0027	0,0090	ppm
Cu	219,9	0,0015	0,0048	ppm
Fe	261,1	0,5800	1,9300	ppm
Mn	191,5	0,0001	0,0002	ppm
Ni	216,5	0,0006	0,0020	ppm
P	178,7	0,1000	0,3500	ppm
Pb	220,3	0,0010	0,0035	ppm
Zn	206,2	0,0009	0,0028	ppm

### 3.4.2 A Granulometria

A quantificação das frações granulométricas nas amostras de sedimento foi determinada pelo método clássico de peneiramento fracionado, onde as amostras, previamente secas e peneiradas foram desagregadas em água utilizando-se um ultrassom para promover a dispersão das partículas.

A análise granulométrica foi realizada em um granulômetro a laser, modelo 1064 da marca CILAS (**Figura 21**).



**Figura 21** - Granulômetro a laser.

### 3.4.2 A Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica nas amostras de sedimento foram obtidas por calcinação. Foi pesado aproximadamente 1,0 g de cada amostra de sedimento já processado (seco e peneirado) e colocado em cadinho de porcelana previamente pesado. Primeiramente as amostras de sedimento foram secas em estufa a 100°C por 16 horas para obtenção do peso seco. Em seguida, os cadinhos foram levados à mufla a 360°C por 2 horas. Após esfriarem em dessecador, os cadinhos contendo as amostras foram novamente pesados, e a diferença de peso obtida foi considerada a quantidade de matéria orgânica calcinada.

Segundo Kralik (1999, apud GARLIPP, 2006), nas metodologias que usam temperaturas superiores a 400°C a água contida na rede cristalina dos argilominerais e o carbonato de magnésio de granulação muito fina são eliminados a essa temperatura. Isto pode resultar em uma superestimação do conteúdo de matéria orgânica no sedimento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na caracterização granulométrica e a quantificação dos metais dos sedimentos coletados no estuário Jundiá-Potengi estão dispostos neste capítulo.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA

O estudo da Granulometria é de fundamental importância na avaliação das características químicas e físicas dos sedimentos, pois pode influenciar nas condições ambientais.

O **Quadro 2** e a **Tabela 4** mostram a classificação granulométrica segundo a Resolução Nº 344, de 25 de março de 2004 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e os resultados obtidos das análises granulométricas dos sedimentos, respectivamente.

**Quadro 2** - Classificação granulométrica dos sedimentos.

<b>Classificação</b>	<b>Phi (<math>\Phi</math>)*</b>	<b>(mm)</b>
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

\*Phi ( $\Phi$ ) – Corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm) é apresentada na coluna 3 da **Tabela 2**.

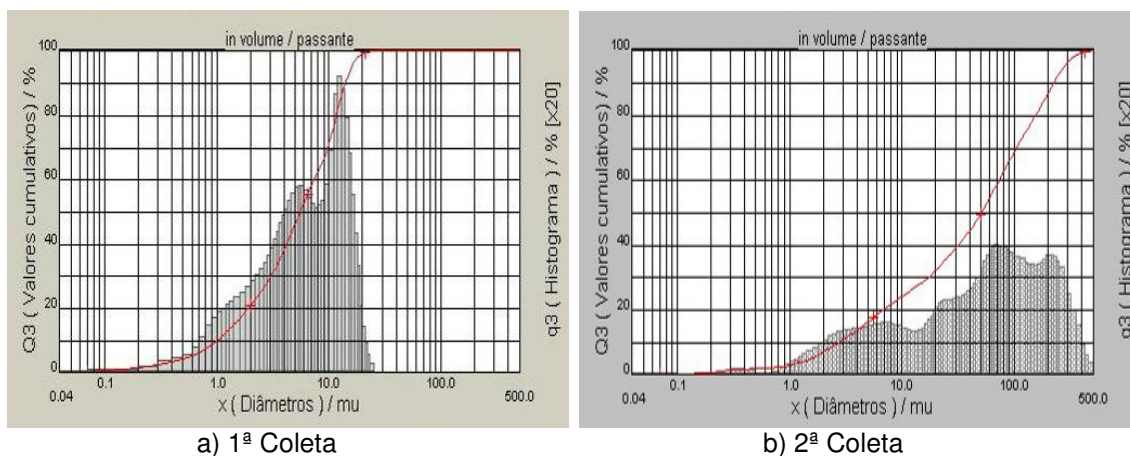
Fonte: Resolução 344/04 do CONAMA.

**Tabela 4** - Resultado das análises granulométricas e classificação dos sedimentos segundo a Resolução 344/04 do CONAMA.

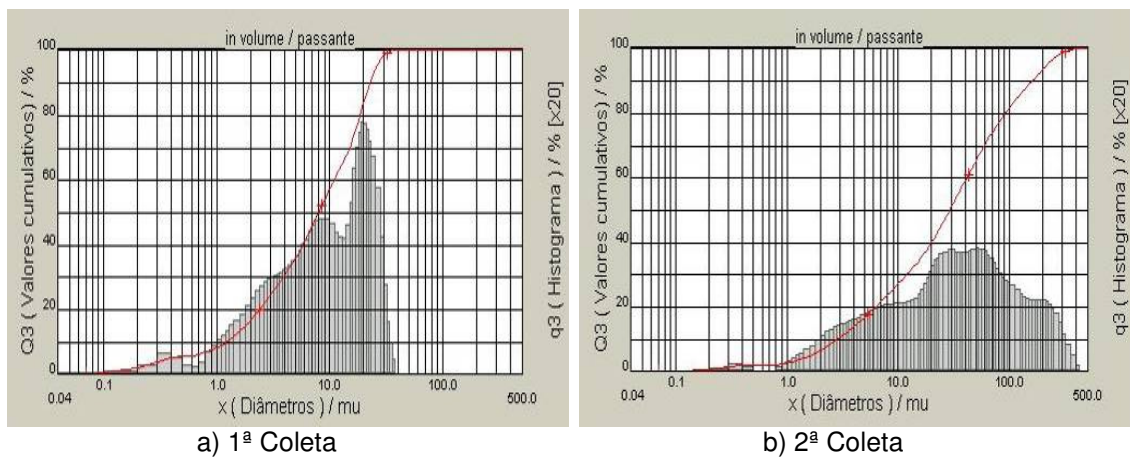
<b>Pontos da 1ª Coleta</b>	<b>(mm)*</b>	<b>Classificação</b>	<b>Pontos da 2ª Coleta</b>	<b>(mm)*</b>	<b>Classificação</b>
<b>E01 - 1</b>	0,0055	Silte	<b>E01 - 2</b>	0,0437	Silte
	0,0140			0,2009	Areia fina
<b>E02 - 1</b>	0,0080	Silte	<b>E02 - 2</b>	0,0287	Silte
	0,0226			0,1581	Areia fina
<b>E03 - 1</b>	0,0048	Silte	<b>E03 - 2</b>	0,1020	Areia muito fina
	0,0105			0,3160	Areia média
<b>E04 - 1</b>	0,0098	Silte	<b>E04 - 2</b>	0,0090	Silte
	0,0268			0,0256	
<b>E05 - 1</b>	0,0052	Silte	<b>E05 - 2</b>	0,0351	Silte
	0,0112			0,2461	Areia fina
<b>E06 - 1</b>	0,1685	Areia fina	<b>E06 - 2</b>	0,2059	Areia fina
	0,2784	Areia média		0,3359	Areia média
<b>E07 - 1</b>	0,1772	Areia fina	<b>E07 - 2</b>	0,2099	Areia fina
	0,2987	Areia média		0,3894	Areia média
<b>E08 - 1</b>	0,1801	Areia fina	<b>E08 - 2</b>	0,1755	Areia fina
	0,3104	Areia média		0,3253	Areia média
<b>E09 - 1</b>	0,2466	Areia fina	<b>E09 - 2</b>	0,1865	Areia fina
	0,3403	Areia média		0,3106	Areia média
<b>E10 - 1</b>	0,1842	Areia fina	<b>E10 - 2</b>	0,1520	Areia fina
	0,3047	Areia média		0,3866	Areia média
<b>E11 - 1</b>	0,1655	Areia fina	<b>E11 - 2</b>	0,0661	Areia muito fina
	0,2698	Areia média		0,1849	Areia fina
<b>E12 - 1</b>	0,2100	Areia fina	<b>E12 - 2</b>	0,1949	Areia fina
	0,3231	Areia média		0,3170	Areia média

\* Diâmetros a 50% e 90%, respectivamente

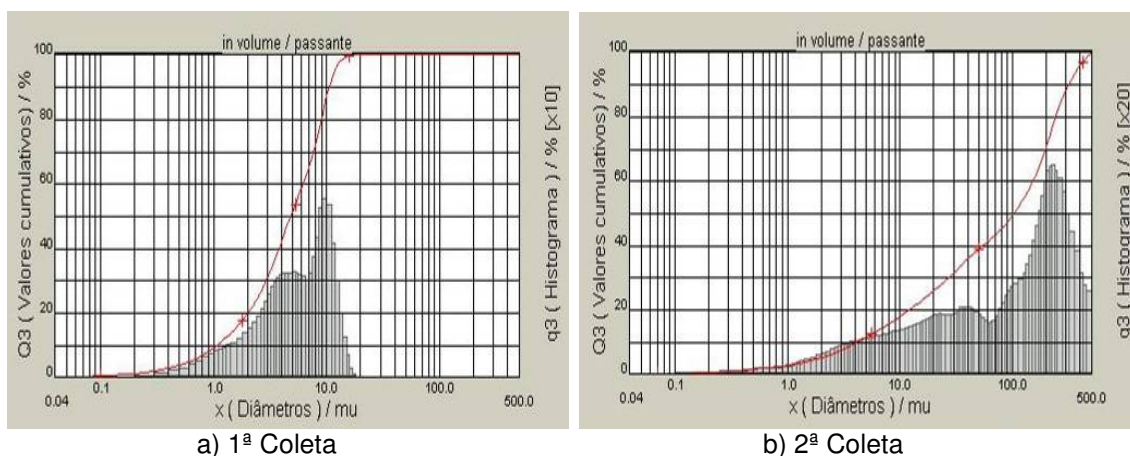
As figuras das análises de granulometria obtidas das amostras de sedimento estão representadas a seguir:



**Figura 22 - Ponto E01**

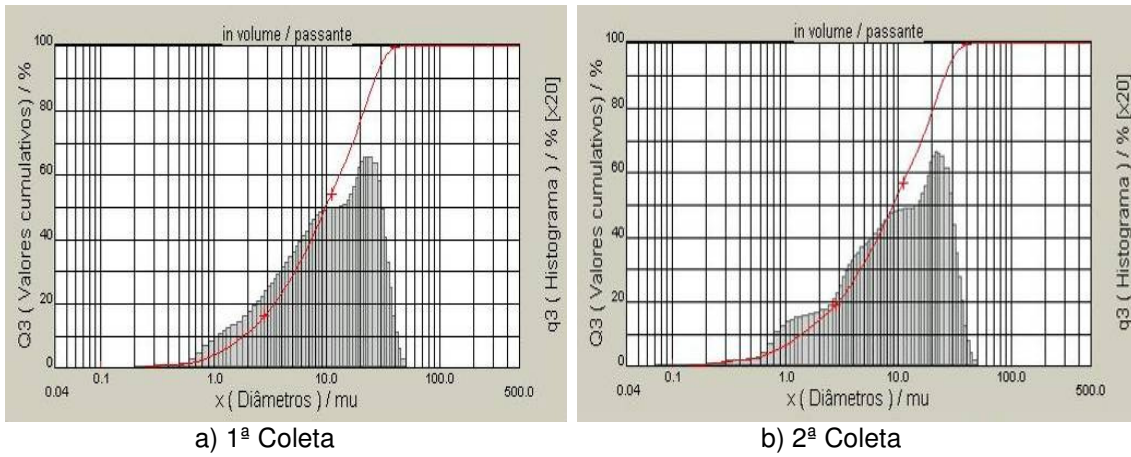


**Figura 23 - Ponto E02**

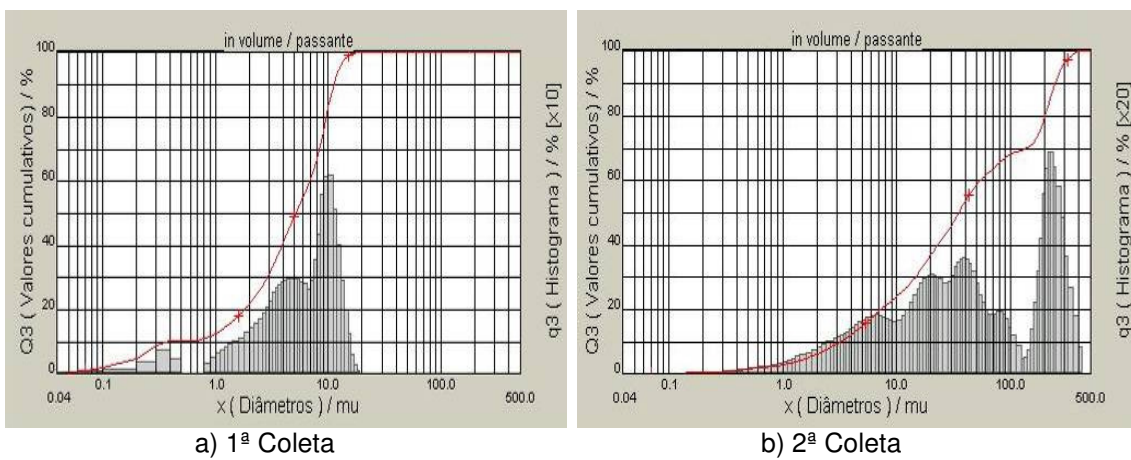


**Figura 24 - Ponto E03**

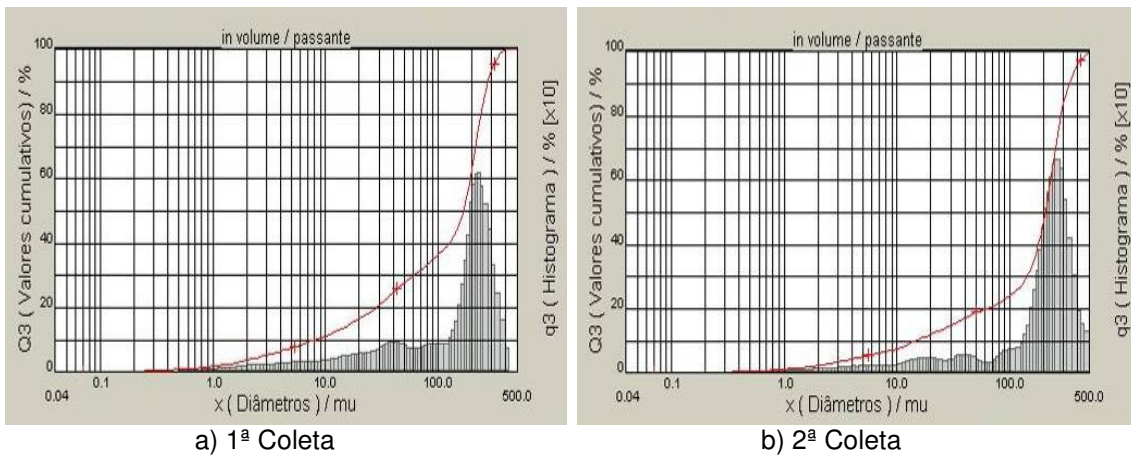




**Figura 25 - Ponto E04**

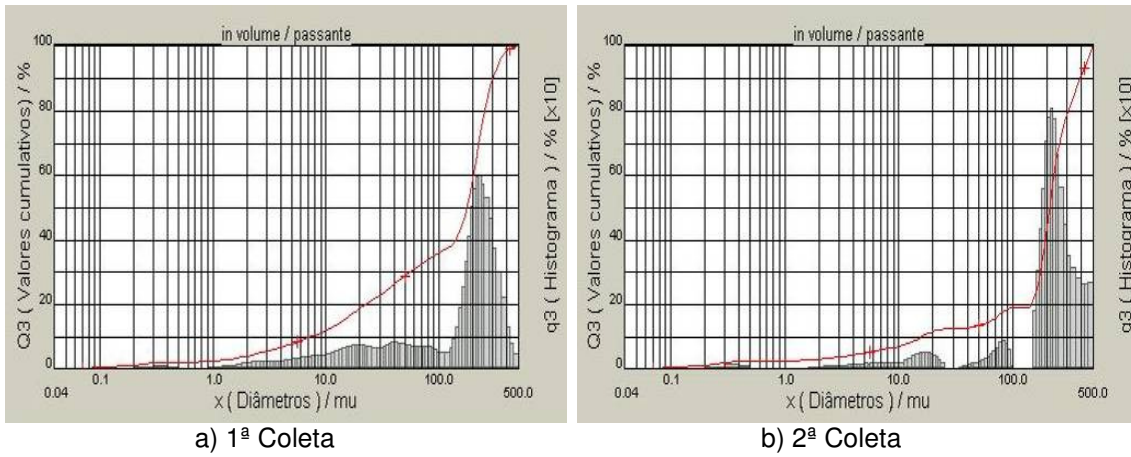


**Figura 26 - Ponto E05**

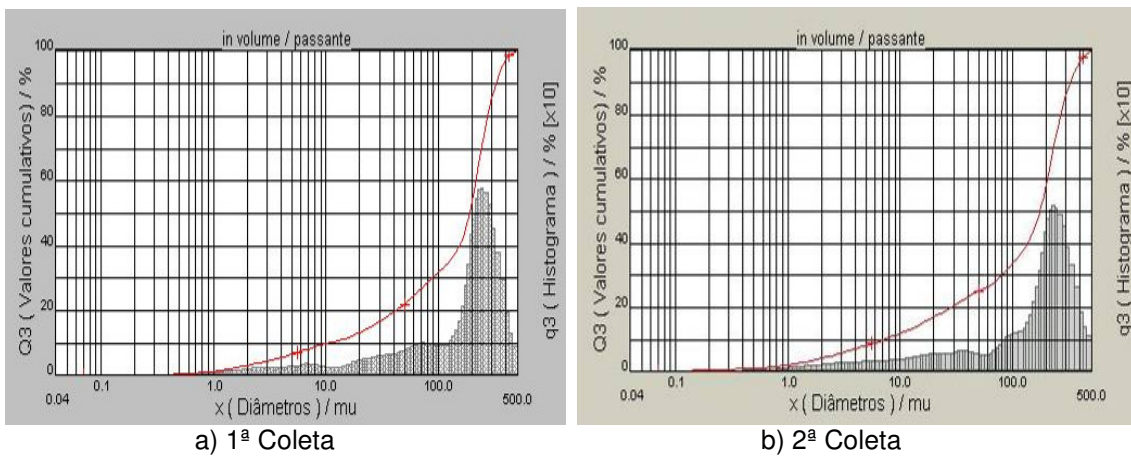


**Figura 27 - Ponto E06**

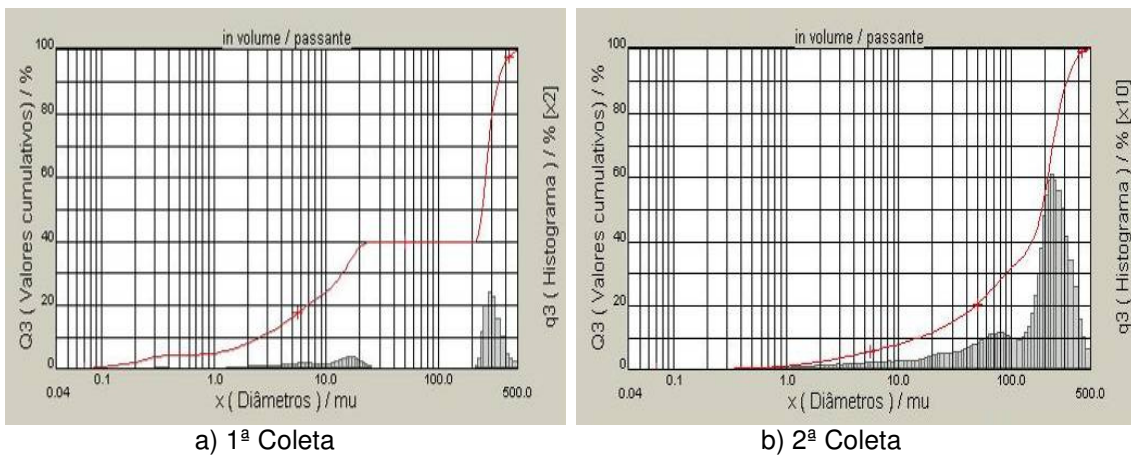




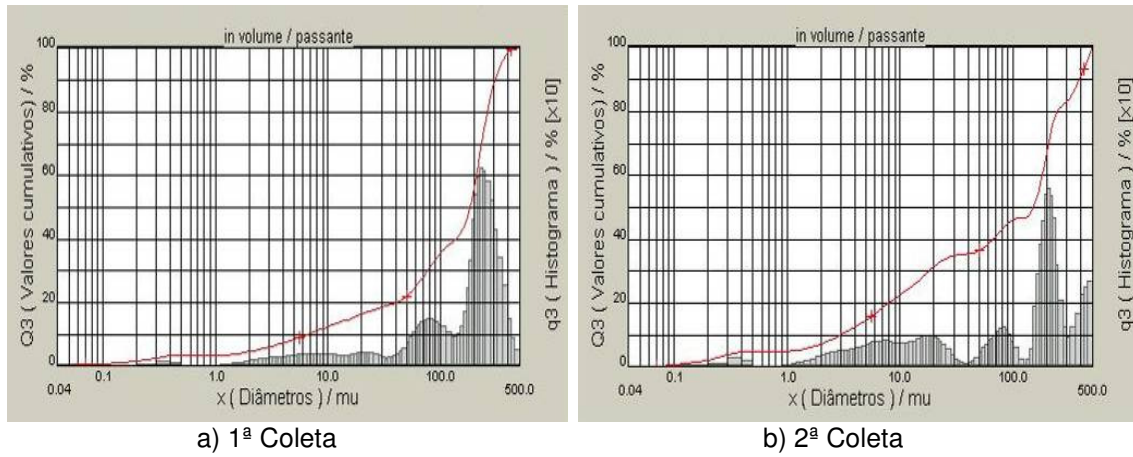
**Figura 28 - Ponto E07**



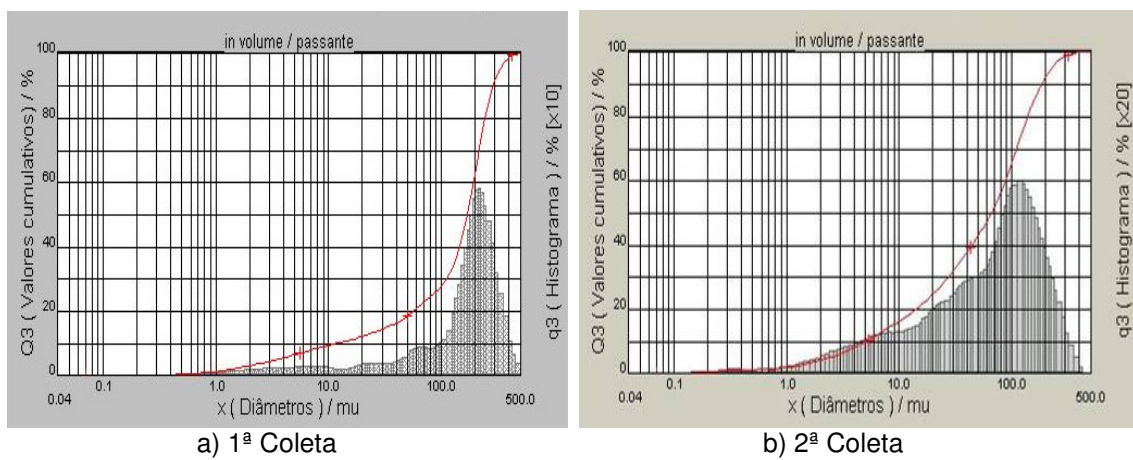
**Figura 29 - Ponto E08**



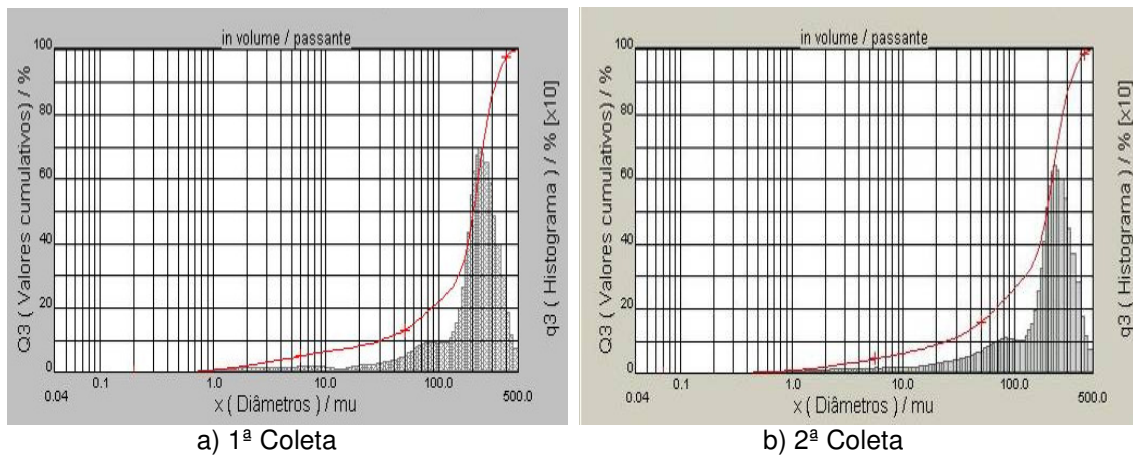
**Figura 30 - Ponto E09**



**Figura 31 - Ponto E10**



**Figura 32 - Ponto E11**



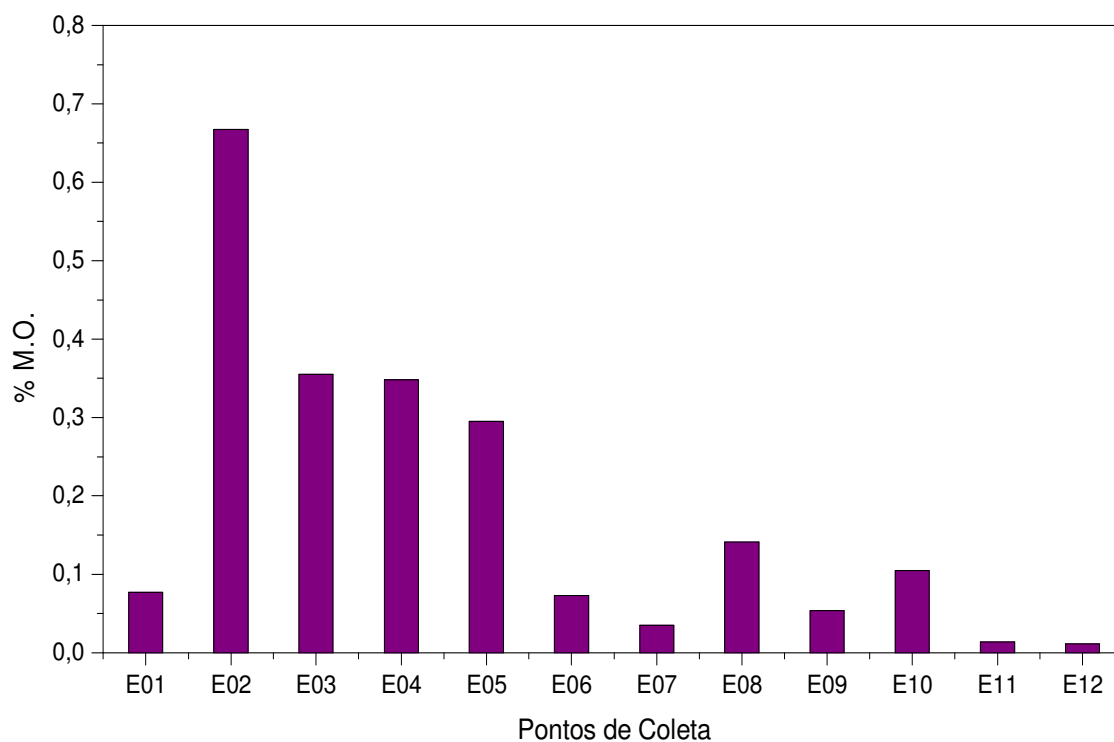
**Figura 33 - Ponto E12**

Segundo a literatura previamente revista, quanto mais fina a textura do solo/sedimento, maior a probabilidade de metais nele encontrado. Estudos realizados por diversos autores mostraram que frações com diâmetro de até 0,0625 mm têm maior tendência de adsorver metais devido à maior razão área superficial/tamanho do grão. De acordo com essa observação, pode-se inferir que as amostras que mais têm capacidade de adsorção de metais são: E01-1, E02-1, E03-1, E04-1, E05-1, E01-2, E02-2, E04-2 e E05-2 (fração silte, com menor diâmetro de grãos). Já as que devem apresentar adsorção de metais em menor escala são: E06-1, E07-1, E08-1, E09-1, E11-1, E12-1, E06-2, E07-2, E08-2, E09-2, E10-2 e E12-2.

Devido ao fato que os nossos pontos de amostragem localizam-se na calha do estuário observou-se que a grande maioria das amostras é predominantemente composta por areia (E06-1, E07-1, E08-1, E09-1, E10-1, E11-1, E12-1, E03-2, E06-2, E07-2, E08-2, E09-2, E10-2, E11-2 e E12-2), variando entre fina e média, porém o silte está sempre presente, mesmo que em pequenas quantidades. A amostra E11-2 apresentou granulometria dos tipos areia muito fina e areia fina, enquanto que a amostra E03-2 apresentou os tipos areia muito fina e areia média. Outras amostras são compostas basicamente pelo tipo silte (E01-1, E02-1, E03-1, E04-1, E05-1, e E04-2). Observou-se ainda, que as amostras E01-2, E02-2 e E05-2 são compostas por dois tipos de sedimentos, silte e areia fina. Nenhuma amostra mostrou-se argilosa ou com granulometria superior a areia média.

## 4.2 QUANTIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica possui sítios coordenadores que podem complexar elementos menores, em especial os cátions divalentes  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Soares *et al.* (1999 apud MARIANI, 2006) postularam que a capacidade dos metais de se ligarem à MO tende a diminuir na seqüência Cu, Zn, Pb, Cr, Ni e Cd.



**Figura 34** - Teor de matéria orgânica nos sedimentos, em %.

**Tabela 5** - Comparação dos resultados da porcentagem de matéria orgânica nas amostras de sedimento e a média das duas coletas para os elementos elementos menores, em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	%MOT	Média (mg Kg-1)				
		Cu	Zn	Pb	Cr	Ni
E01	<b>0,077</b>	2,365	7,145	4,850	5,395	3,145
E02	<b>0,667</b>	14,120	50,345	15,155	20,135	8,195
E03	<b>0,355</b>	1,210	6,575	1,815	4,745	1,825
E04	<b>0,348</b>	8,995	29,480	10,445	34,310	13,225
E05	<b>0,295</b>	0,830	7,175	0,795	2,780	0,755
E06	<b>0,073</b>	0,975	4,340	1,565	2,285	0,570
E07	<b>0,035</b>	0,675	3,085	0,960	1,795	0,305
E08	<b>0,141</b>	0,580	2,385	0,860	1,475	0,100
E09	<b>0,054</b>	0,565	3,645	0,800	1,935	0,220
E10	<b>0,105</b>	1,005	4,455	1,060	2,620	0,580
E11	<b>0,014</b>	1,640	8,550	2,820	6,180	2,215
E12	<b>0,011</b>	0,320	2,950	0,520	1,195	0,360

Apesar de os cátions  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  serem mais prováveis de se ligarem à MO, neste trabalho Zn e Cr mostraram maiores correlação com a MO, como observado na tabela acima.

Os pontos E02, E03, E04 e E05 apresentaram os maiores teores de matéria orgânica, **Figura 34**, fato esse explicado pela carga orgânica oriunda de esgotos domésticos, sem tratamento, da cidade de Macaíba, lançamento do SITEL (Sistema de Tratamento de Efluentes Líquidos) do CIA, de efluentes das estações de tratamento de imunizadoras e carcinoculturas, e dos efluentes domésticos, sem tratamento, lançamento do bairro Felipe Camarão

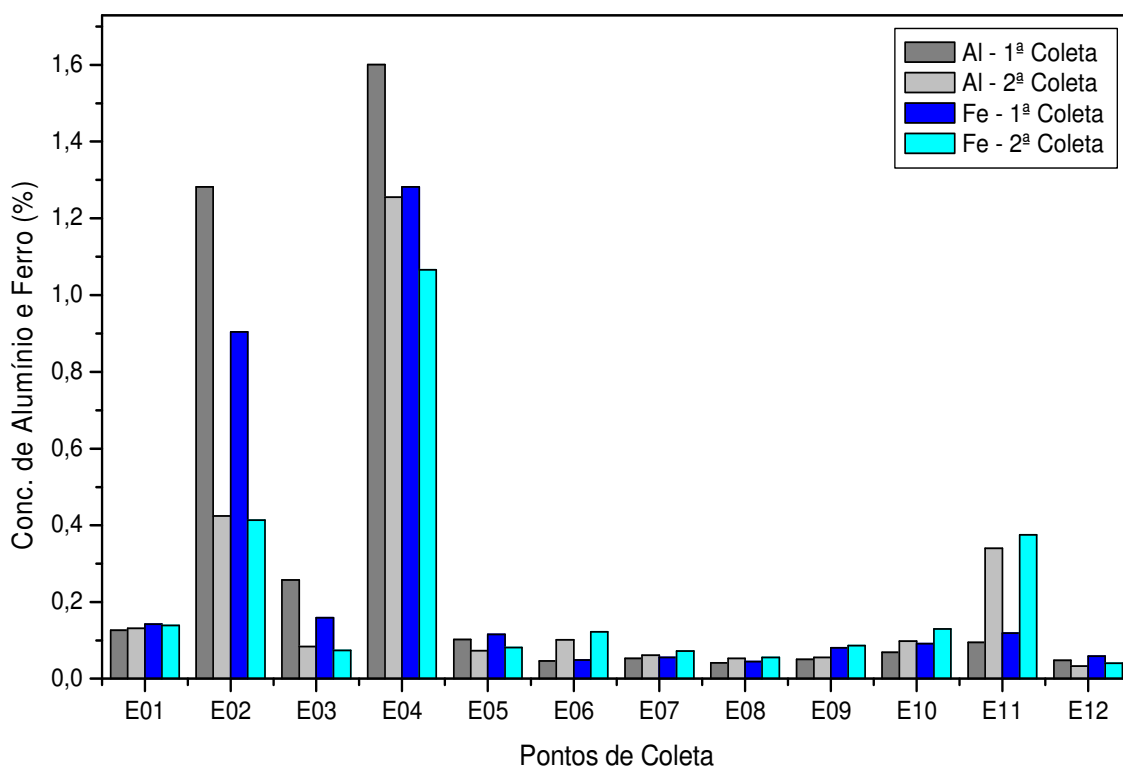
#### 4.3 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS

As poluições originadas por esgotos domésticos, pela agricultura e pelas práticas industriais trazem inúmeras conseqüências. As atividades industriais contribuem com uma quantidade considerável de produtos químicos tóxicos e persistentes, tais como metais. Nesse trabalho, as concentrações foram comparadas com estudos realizados anteriormente nesse estuário, cujos pontos coletados são próximos dos pontos georeferenciados desse trabalho, e com as concentrações totais de metais presentes nos folhelhos geológicos (**Tabela 13**). Estas concentrações do folhelho são tomadas como média mundial descritas por Turekian e Wedepohl (1961). Estes valores foram utilizados como referência em trabalhos de enfoque biogeoquímico e mesmo de monitoramento.

### 4.3.1 Elementos maiores

Segundo Nascimento (2003) e Lemes (2001), os elementos maiores, Al, Fe e Mn são os principais constituintes dos sedimentos, provenientes dos processos de origem natural, a presença deles funciona como um importante suporte geoquímico para os elementos menores.

Na **Figura 35** podem-se observar as concentrações de alumínio e ferro presentes nas amostras de sedimentos coletados no estuário Jundiaí-Potengi, seguindo um mesmo comportamento nos pontos E04 para os maiores valores e E12 para os menores valores. Avaliando os resultados dispostos na **Tabela 6** podemos observar que do manganês também apresenta o mesmo comportamento ao longo dos pontos de amostragem.



**Figura 35** - Concentrações de alumínio e ferro nos sedimentos, em %.

As concentrações de alumínio variaram de 0,033% no ponto E12 a 1,601% no ponto E04. Observa-se que os valores mantiveram uma oscilação em alguns pontos de amostragem, E02, E04 e E11, podendo ser justificado

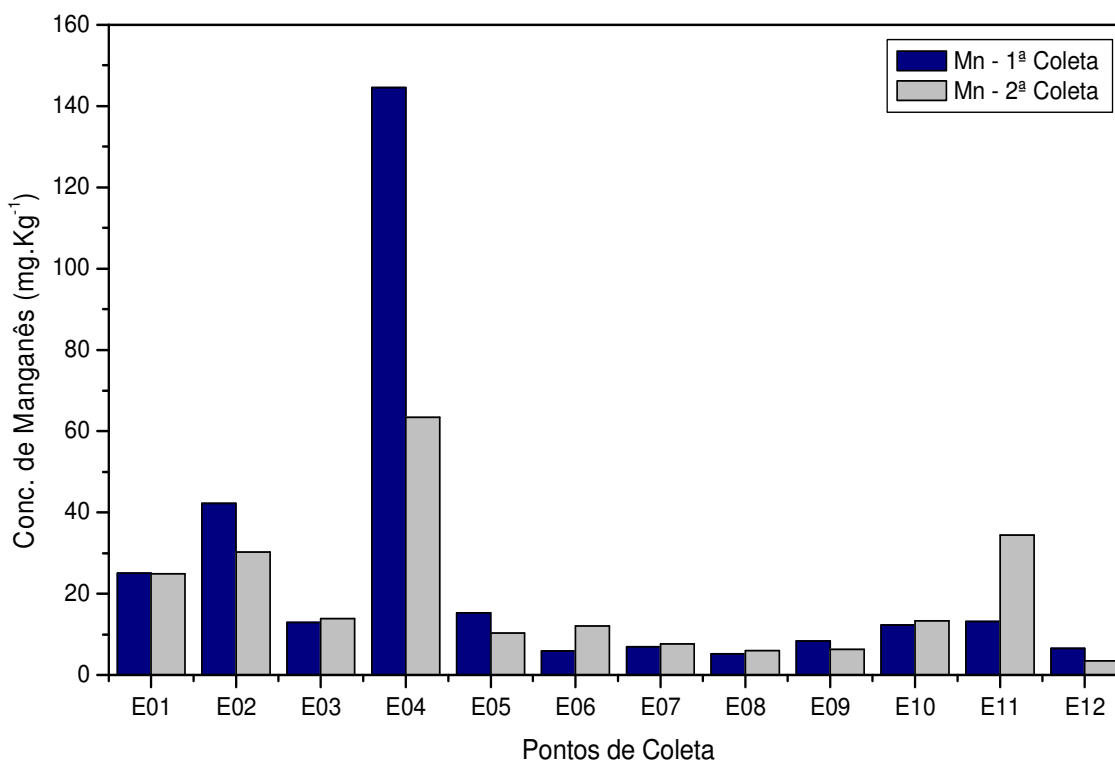
pela baixa influência do mar. Os maiores valores de concentração foram registrados nos pontos E02 e E04, ficando entre 1,282% e 1,601%, respectivamente e os menores valores foram detectados nos pontos E07, E08, E09 e E12, ficando abaixo de 0,10%, porém apresentando todos os valores abaixo de 8,00%, valor de referência do folhelho de Turekian e Wedepohl (1961), e das concentrações encontradas no background regional estudado por Guedes (2003), que é de 2,00% de Al.

**Tabela 6** - Resultados das concentrações de alumínio, ferro e manganês nas amostras de sedimento, sendo Al e Fe em %, e Mn em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	Al (%)		Fe (%)		Mn (mg Kg <sup>-1</sup> )	
	Conc.	DP (±)	Conc.	DP (±)	Conc.	DP (±)
E01-1	0,127	0,001	0,143	0,001	25,110	1,000
E02-1	1,282	0,001	0,904	0,002	42,190	0,700
E03-1	0,258	0,001	0,159	0,001	12,930	0,300
E04-1	1,601	0,001	1,282	0,010	144,540	2,000
E05-1	0,102	0,001	0,115	0,001	15,330	0,800
E06-1	0,046	0,000	0,049	0,000	5,900	0,700
E07-1	0,053	0,000	0,056	0,000	6,960	0,800
E08-1	0,042	0,000	0,044	0,000	5,280	0,700
E09-1	0,050	0,000	0,080	0,000	8,390	0,800
E10-1	0,069	0,001	0,092	0,000	12,330	0,100
E11-1	0,094	0,001	0,119	0,001	13,190	1,000
E12-1	0,048	0,000	0,059	0,000	6,570	0,600
E01-2	0,131	0,001	0,139	0,001	24,870	0,700
E02-2	0,424	0,001	0,414	0,001	30,270	0,300
E03-2	0,084	0,000	0,074	0,000	13,860	0,400
E04-2	1,255	0,001	1,066	0,002	63,470	0,800
E05-2	0,073	0,000	0,081	0,000	10,330	0,700
E06-2	0,101	0,001	0,122	0,001	12,100	0,500
E07-2	0,061	0,000	0,072	0,000	7,660	0,400
E08-2	0,053	0,000	0,056	0,000	6,070	0,500
E09-2	0,056	0,000	0,086	0,000	6,320	0,300
E10-2	0,098	0,000	0,129	0,001	13,350	0,600
E11-2	0,340	0,001	0,375	0,001	34,400	1,200
E12-2	0,033	0,000	0,041	0,000	3,490	0,500

Os valores de menor concentração para Fe foram observados nos pontos E08 (0,044%) e E12.(0,041%). Os de maior concentração foram os pontos E02, com 0,904%, e E04, com 1,282%, apresentando-se menores que os valores encontrados por Guedes (2003), que é de 2,07% de Fe, mostrando também que todos os valores encontrados estão abaixo do valor de referência do folhelho, que é de 4,72%.

As concentrações de manganês dos sedimentos analisados apresentaram variação entre 3,49 mg Kg<sup>-1</sup> (ponto E12) e 144,54 mg Kg<sup>-1</sup> (ponto E04). Avaliando os resultados da **Figura 36** observou-se que os pontos E03, E05, E06, E07, E08, E09, E10 e E12 foram os que apresentaram concentrações menores que 15,33 mg Kg<sup>-1</sup>. Já os pontos E01, E02 e E11 variaram de 24,87 mg Kg<sup>-1</sup> a 42,19 mg Kg<sup>-1</sup>. De acordo com o exposto por Guedes (2003), este ponto está abaixo do background da região que é de 463,40 mg Kg<sup>-1</sup> e do valor de referência do folhelho padrão (850,00 mg Kg<sup>-1</sup>).

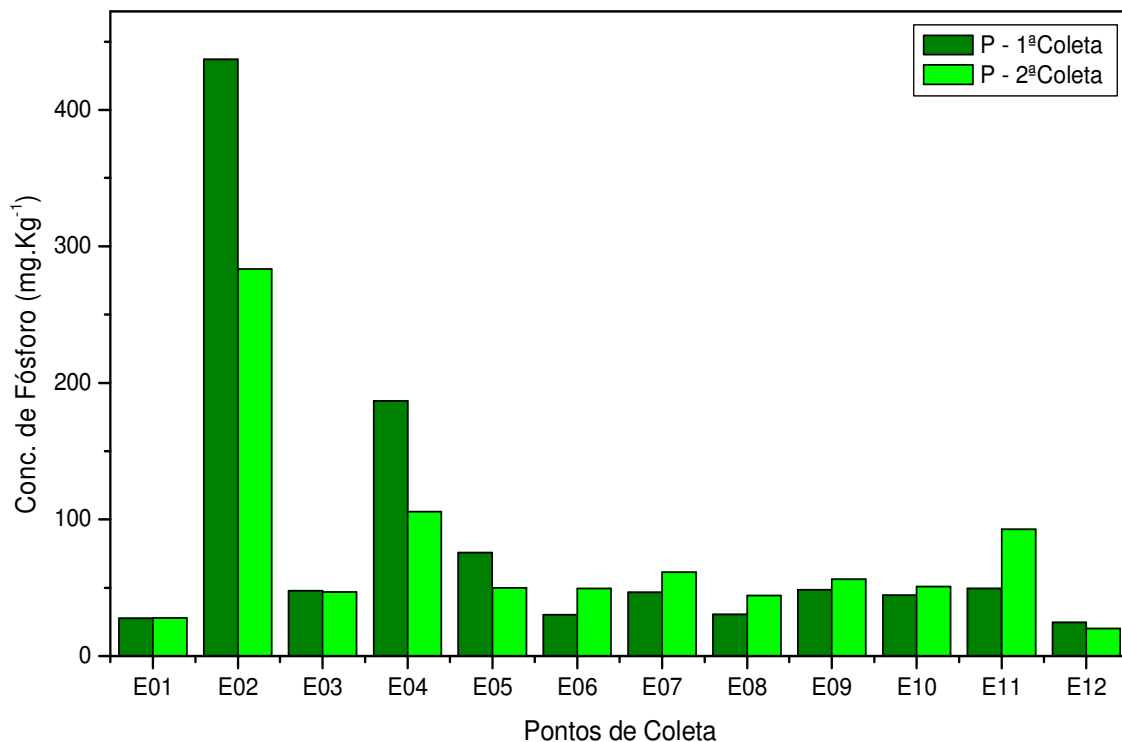


**Figura 36** - Concentrações de manganês nos sedimentos, em mg Kg<sup>-1</sup>.

De maneira análoga ao Al e ao Fe percebe-se na **Figura 36**, uma forte influência antrópica nos mesmos pontos, E02 e E04, atribuindo a proximidade de indústria nesses pontos e, também, a baixa influência das águas oceânicas,



não significando uma contaminação por atividades antrópicas, uma vez que os valores destes elementos estão abaixo dos valores de referência do folhelho de Turekian e Wedepohl (1961).



**Figura 37** - Concentrações de fósforo nos sedimentos, em mg Kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 7** - Resultados das concentrações de fósforo nas amostras de sedimento, em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	1ª Coleta	DP (±)	2ª Coleta	DP (±)
E01	27,580	0,010	27,860	0,000
E02	437,110	0,050	283,350	0,020
E03	47,920	0,010	46,900	0,000
E04	186,820	0,020	105,790	0,010
E05	75,770	0,000	49,920	0,000
E06	30,190	0,000	49,570	0,000
E07	46,780	0,000	61,240	0,010
E08	30,460	0,000	44,450	0,010
E09	48,540	0,000	56,110	0,000
E10	44,620	0,000	50,730	0,010
E11	49,620	0,000	92,880	0,010
E12	24,640	0,600	20,070	0,100

O ponto E02, cujas características como a baixa influência da maré e a descarga de uma grande quantidade de matéria orgânica, foi o que apresentou maior concentração de fósforo,  $437,11 \text{ mg Kg}^{-1}$  nos sedimentos analisados neste trabalho, seguido dos pontos E04 ( $186,82 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e E11 ( $92,88 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) como mostra a **Figura 37** e a **Tabela 7**. Esses valores são menores que os encontrados em sedimentos com mais baixa influência de atividades antrópicas, que é de  $700 \text{ mg Kg}^{-1}$ , de acordo com Turekian e Wedephol (1961).

Um estudo feito por Paim e outros (2005, apud Nascimento 2008), revelou que as altas concentrações de fósforo aumentam a disponibilidade, na água, de zinco e cobre que podem estar complexados na forma de fosfatos, chumbo e cádmio devido à baixa solubilidade dos fosfatos de metais pesados formados, sendo mais eficiente na redução da concentração dos dois primeiros.

#### 4.3.2 Elementos menores

O cádmio se associa principalmente com carbonatos e óxidos de Fe e Mn. Em termos químicos o Cd é muito similar ao zinco, mas é muito menos abundante. Estes dois elementos freqüentemente sofrem processos geoquímicos juntos.

Não foi possível determinar as concentrações de Cd, pois suas concentrações situaram-se abaixo do limite de detecção do equipamento (ICP OES), que é de  $0,028 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

A maior concentração de chumbo foi verificada no ponto E02 com uma concentração de  $21,57 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Quando comparado com o background regional, o ponto E02 é o único que ultrapassa este limite que é de  $14,00 \text{ mg Kg}^{-1}$ , porém todos os valores encontrados neste trabalho ficaram abaixo dos valores encontrados por Guedes (2003) e Figueiredo (1997), que foram de  $38,20 \text{ mg Kg}^{-1}$  e  $23,30 \text{ mg Kg}^{-1}$ , respectivamente.

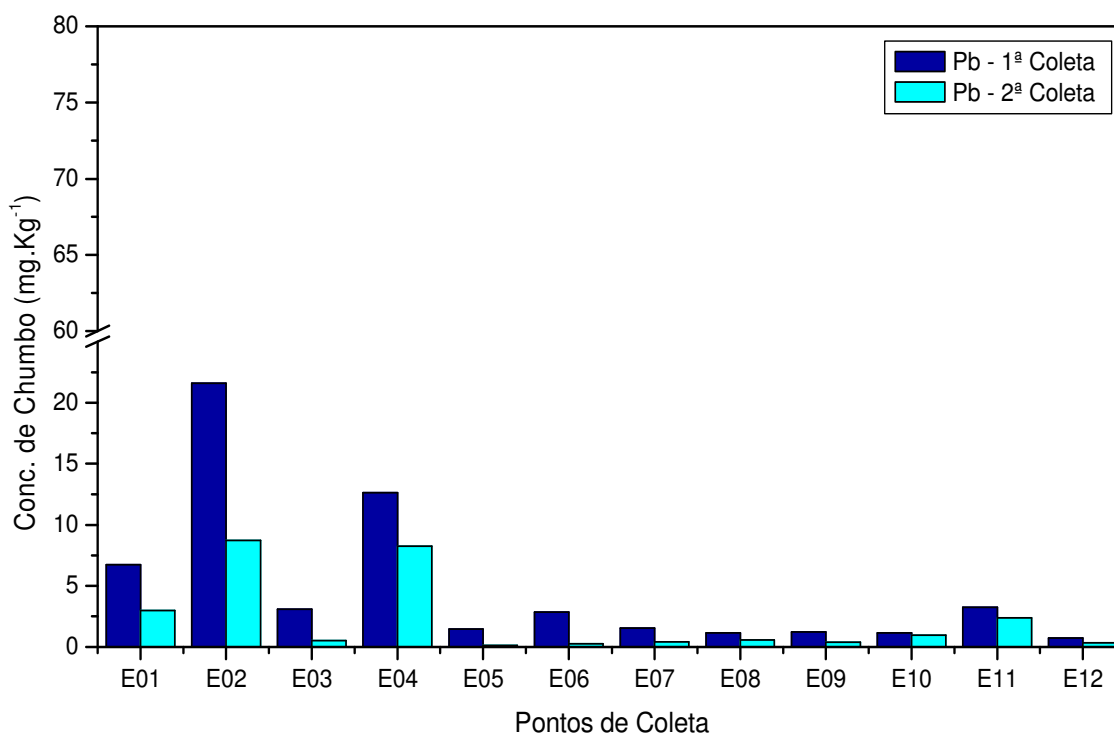
Dentre os metais analisados nos sedimentos de fundo, apenas o Pb apresentou concentrações bastante próximas da média estabelecida pelo

folhelho padrão ( $20,00 \text{ mg Kg}^{-1}$ ). Embora ainda seja desnecessária a intervenção nas regiões avaliadas, deve-se ter atenção com a região do ponto E02 ( $21,57 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) que se encontra no limiar da concentração de chumbo, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do sedimento.

Podemos observar uma correlação do Pb com a MO nos pontos E02 e E04, que apresentam maiores atividades antrópicas como lançamentos de efluentes, sem tratamento.

Quando o chumbo é lançado no meio ambiente, ele tem um longo tempo de residência comparado à maioria dos outros poluentes. Como resultado, ele tende a se acumular em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo (GILBERTO, 2004).

O chumbo é um metal que, em sua maior parte encontra-se associado às partículas mais finas do sedimento. Na primeira coleta, as concentrações foram maiores e a granulometria menor correlacionando os maiores valores de Pb nos pontos que apresentaram a menor fração encontrada nesse trabalho (silte), E02 e E04. Pode-se observar este fato na **Figura 38** e na **Tabela 8**, onde as maiores concentrações de Pb estão presentes nos pontos E02 ( $21,57 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e E04 ( $12,63 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), que tem em suas proximidades a influência de atividades antrópicas e menor salinidade, sofrendo pouca influencia das águas oceânicas. Os demais pontos mostraram valores abaixo de  $7,00 \text{ mg Kg}^{-1}$ , podendo ser observado a presença de granulometrias maiores, como a areia.



**Figura 38** - Concentrações de chumbo nos sedimentos, em mg Kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 8** - Resultados das concentrações de chumbo nas amostras de sedimento, em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	1ª Coleta	DP (±)	2ª Coleta	DP (±)
E01	6,730	0,300	2,970	0,700
E02	21,570	1,400	8,740	0,600
E03	3,110	0,720	0,520	0,090
E04	12,630	0,100	8,260	1,030
E05	1,460	0,050	0,130	0,080
E06	2,850	0,060	0,280	0,070
E07	1,520	0,100	0,400	0,030
E08	1,160	0,600	0,560	0,070
E09	1,230	0,090	0,370	0,010
E10	1,150	0,080	0,970	0,060
E11	3,240	0,080	2,400	0,600
E12	0,730	0,070	0,310	0,030

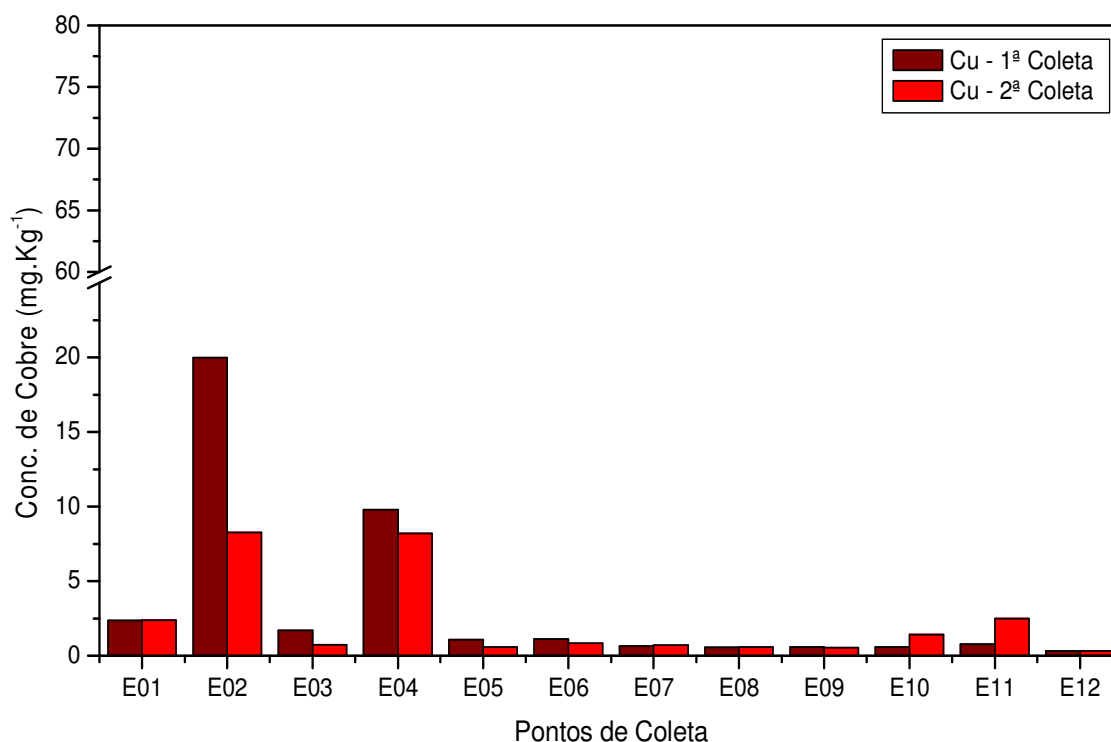
Formas orgânicas tóxicas de chumbo estão também presentes no meio ambiente, a partir de fontes diretas (fabricação, transporte e armazenamento de gasolina com chumbo e as conseqüentes emissões de exaustão de carro) além da possível metilação química/biológica de chumbo inorgânico em

sedimentos anaeróbicos (SADIQ, 1992 apud GILBERTO, 2004). Mesmo considerando proibição do uso do chumbo na gasolina há alguns anos, devemos considerar a possível associação do chumbo com sedimentos de fundo e a sua remobilização para a superfície em consequência do grande dinamismo do rio.

Nos sedimentos, o cobre geralmente está associado à matéria mineral ou firmemente preso ao material orgânico (ATSDR, 2002 apud GILBERTO, 2004). Os pontos E02 e E04 apresentaram os mais altos teores de matéria orgânica. Sendo o cobre um componente da crosta da terra, a fonte natural primária de cobre é a poeira carregada pelo vento marinho (ATSDR, 2002 apud GILBERTO, 2004). Considerando que as áreas de amostragem estão localizadas próximas ao Oceano Atlântico o vento marinho pode ser um importante fator de transporte do metal de um local para outro, mesmo de regiões distantes.

Nos sedimentos analisados, as concentrações de cobre mostraram variações entre  $0,32 \text{ mg Kg}^{-1}$  (E12) e  $19,98 \text{ mg Kg}^{-1}$  (E02). Na **Figura 39** e na **Tabela 9** podemos observar que os valores encontrados nos pontos E02 e E04 são equivalentes com o teor de MO e o tipo de granulometria encontrado (silte). Esta variação pode ser justificada pelo lançamento de esgotos domésticos sem tratamento da cidade de Macaíba no ponto E02, lançamentos de efluentes das estações de tratamento de imunizadoras e presença de carcinoculturas no ponto E04. Quando comparados com o folhelho padrão ( $45 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), as concentrações obtidas foram menores, descaracterizando uma deposição de Cu nos sedimentos, porém o ponto E02 ficou acima do background regional,  $10 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Com exceção do ponto E11 que obteve resultado na ordem de  $2,49 \text{ mg Kg}^{-1}$ , os demais pontos apresentaram concentrações que variam de  $0,32 \text{ mg Kg}^{-1}$  a  $2,37 \text{ mg Kg}^{-1}$ .

Segundo Garlipp (2006), as concentrações de cobre abaixo de  $34,00 \text{ mg Kg}^{-1}$  em sedimentos não causam efeitos adversos na biota aquática.



**Figura 39** - Concentrações de cobre nos sedimentos, em mg Kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 9** - Resultados das concentrações de cobre nas amostras de sedimento, em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	1ª Coleta	DP (±)	2ª Coleta	DP (±)
E01	2,360	0,080	2,370	0,070
E02	19,980	1,100	8,260	0,300
E03	1,680	0,080	0,740	0,020
E04	9,790	0,800	8,200	0,700
E05	1,070	0,060	0,590	0,020
E06	1,120	0,080	0,830	0,080
E07	0,630	0,050	0,720	0,020
E08	0,560	0,090	0,600	0,030
E09	0,600	0,030	0,530	0,050
E10	0,590	0,040	1,420	0,040
E11	0,790	0,030	2,490	0,010
E12	0,320	0,060	0,320	0,010

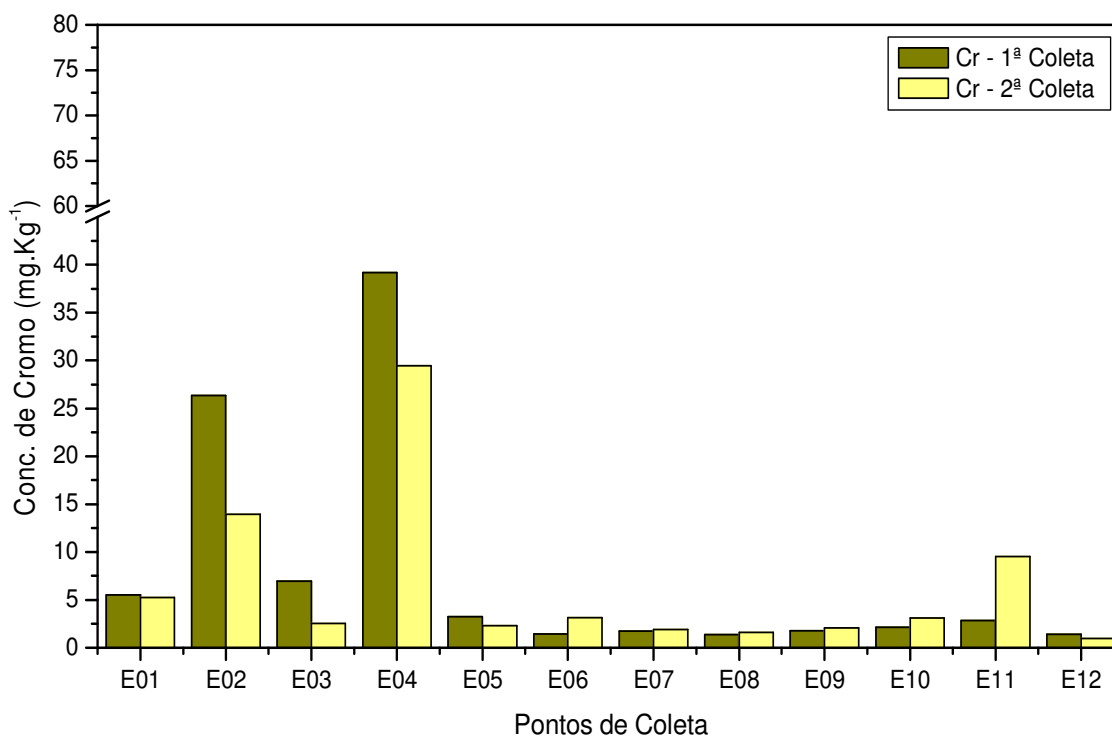
De acordo com Turekian e Wedephol (1961), a média mundial do folheto para cromo é 90 mg Kg<sup>-1</sup>. As concentrações de Cr nos sedimentos analisados não ultrapassaram este valor. Na **Tabela 10** podemos observar que os pontos de amostragem obtiveram valores desde 0,98 mg Kg<sup>-1</sup> no ponto E12,

cuja granulometria foi areia fina e areia média, as maiores encontradas nesse estudo, até  $39,17 \text{ mg Kg}^{-1}$  no ponto E04 com a granulometria mais fina, do tipo silte, ultrapassando o valor de referência do background regional ( $28,50 \text{ mg Kg}^{-1}$ ).

Os pontos E02 e E04 por terem o maior teor de matéria orgânica e granulometria mais fina possuem características de ambiente com grandes atividades antrópicas.

Os pontos E02, E04, tanto na primeira quanto na segunda coleta, e E11, na segunda coleta, apresentaram os maiores valores para Cr, variando de  $9,52 \text{ mg Kg}^{-1}$  a  $39,17 \text{ mg Kg}^{-1}$  (**Figura 40**). A análise granulométrica para esses pontos foram as menores detectadas nesse estudo: silte e areia fina, somente silte, areia muito fina e areia fina, respectivamente. Os resultados revelam a alta associação do cobre com as frações mais finas de grãos.

Os pontos E01, E06, E07, E08, E09, E10 e E12 apresentaram às menores concentrações, as maiores granulometrias, a maioria dos tipos areia fina e área média e o menor teor de matéria orgânica.



**Figura 40** - Concentrações de cromo nos sedimentos, em  $\text{mg Kg}^{-1}$ .

**Tabela 10** - Resultados das concentrações de cromo nas amostras de sedimento, em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	1ª Coleta	DP (±)	2ª Coleta	DP (±)
E01	5,530	0,200	5,260	0,500
E02	26,350	0,500	13,920	0,600
E03	6,950	0,600	2,540	0,340
E04	39,170	1,900	29,450	1,100
E05	3,260	0,140	2,300	0,130
E06	1,420	0,080	3,150	0,210
E07	1,720	0,200	1,870	0,120
E08	1,350	0,140	1,600	0,190
E09	1,790	0,220	2,080	0,300
E10	2,150	0,350	3,090	0,270
E11	2,840	0,440	9,520	0,600
E12	1,410	0,100	0,980	0,040

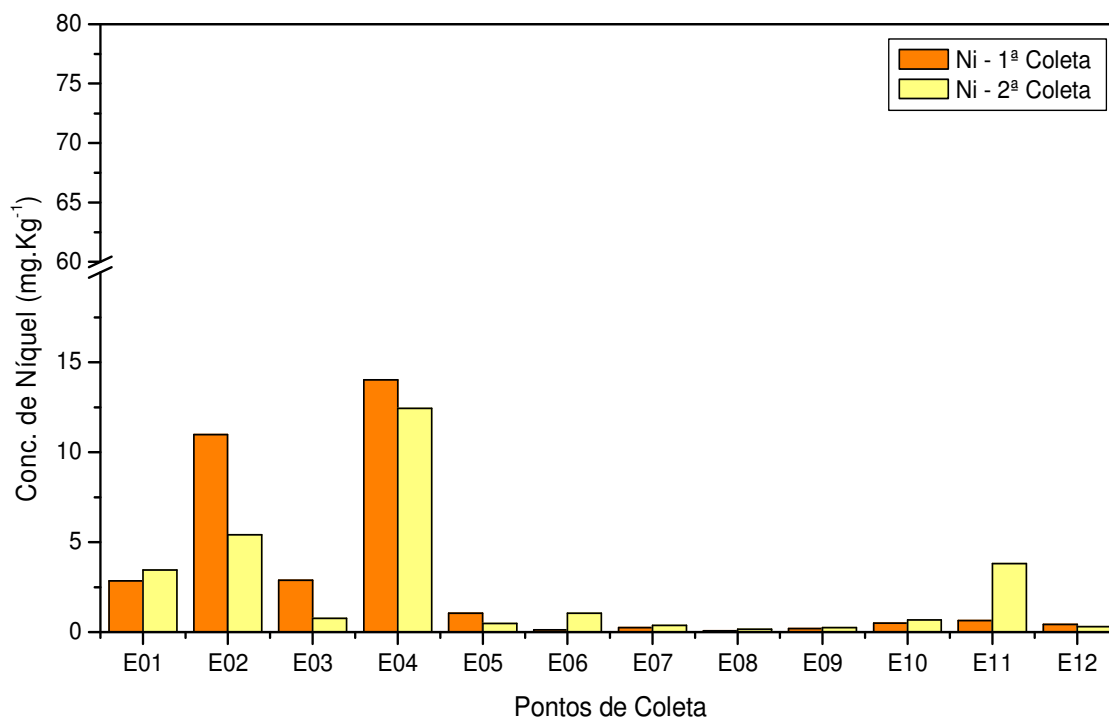
Os aerossóis produzidos constantemente pela superfície oceânica são uma das principais fontes naturais de níquel (BARRIE, 1981 apud GILBERTO, 2004). Devemos lembrar a grande proximidade do estuário Jundiaí-Potengi com o Oceano Atlântico. O mar como fonte natural de emissão de níquel pode estar contribuindo nas concentrações de níquel encontradas.

Garlipp (2006) descreve que a concentração de níquel em sedimentos é fortemente relacionada com a quantidade de argila do sedimento. Embora a análise granulométrica não tenha identificado fração de argila em quantidade significativa nos sedimentos amostrados, os pontos E02 e E04 apresentam, granulação mais fina, do tipo silte para a primeira coleta e areia fina para a segunda coleta, e granulometria do tipo silte para as duas coletas, respectivamente. Isto e os altos teores de MO podem ser uma possível justificativa para a alta concentração de níquel nos sedimentos nestes pontos que foram 10,98 mg Kg<sup>-1</sup> e 14,02 mg Kg<sup>-1</sup>, respectivamente (**Tabela 11**).

Quando comparamos com os resultados estudados anteriormente e com o folhelho padrão observamos que os valores encontrados para Ni estão bem próximos do background regional (15,50 mg Kg<sup>-1</sup>), porém abaixo do valor encontrado por Guedes (2003) e pelo folhelho que é de 43,10 mg Kg<sup>-1</sup> e 68,00



mg Kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Os demais pontos mostraram valores inferiores a 3,8 mg Kg<sup>-1</sup> como mostra a **Figura 41**.



**Figura 41** - Concentrações de níquel nos sedimentos, em mg Kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 11** - Resultados das concentrações de níquel nas amostras de sedimento, em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	1ª Coleta	DP (±)	2ª Coleta	DP (±)
E01	2,840	0,040	3,450	0,240
E02	10,980	0,900	5,410	0,600
E03	2,880	0,050	0,770	0,010
E04	14,020	0,500	12,430	0,800
E05	1,040	0,050	0,470	0,010
E06	0,110	0,010	1,030	0,050
E07	0,240	0,010	0,370	0,010
E08	0,050	0,010	0,150	0,010
E09	0,200	0,020	0,240	0,020
E10	0,490	0,010	0,670	0,040
E11	0,630	0,010	3,800	0,080
E12	0,420	0,030	0,300	0,040

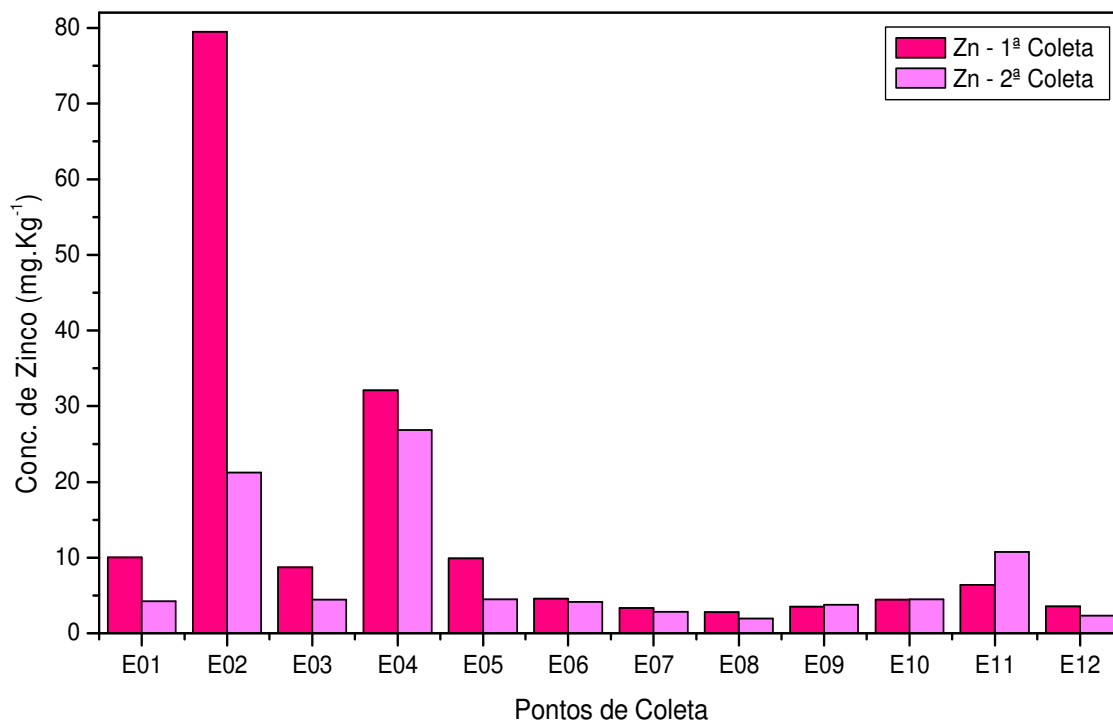
O zinco é um componente importante do bronze, latão, outras ligas, borracha, e pinturas. O fato das maiores concentrações terem sido verificadas

na área urbana pode estar associado ao descarte desses materiais que são importantes fontes antrópicas. Além disso, é necessário considerar que parte das tubulações, usadas no sistema de distribuição de água são antigas. Essas tubulações contêm zinco, como também outros metais. Reações com materiais do sistema de distribuição produzem com muita frequência na água, concentrações de zinco muito mais altas que os produzidos na forma original (ATSDR, 2002).

De acordo com Guy e Chakrabarti (apud ATSDR, 2002), o conteúdo de zinco em sedimentos está correlacionado com a profundidade, conteúdo orgânico e conteúdo de argila dos sedimentos. Apesar de não ter sido encontrada a fração argila, a maior correlação entre o maior teor de MO e a maior concentração acontece no ponto E02, com a menor fração encontrada, tipo site.

Segundo Turekian e Wedephol (1961), sedimentos arenosos de granulação grossa contém baixas concentrações de zinco, chegando a  $1,2 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Já sedimentos argilosos podem conter até  $95,00 \text{ mg Kg}^{-1}$  de zinco. Os dados obtidos das amostras de sedimento são extremamente concordantes com esta observação já que as amostras de granulometria mais grossa, do tipo areia média e a de granulometria mais fina, do tipo silte detectadas nesse trabalho apresentaram, respectivamente, as menores (ponto E08) e maiores (ponto E02) concentrações dos metais, dentro do valor proposto no folheto padrão. O ponto E02 apresenta a maior concentração,  $79,47 \text{ mg Kg}^{-1}$  e o ponto E08, a menor concentração,  $1,97 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Esta correlação pode ser observada na **Figura 42**.

O ponto E02 que apresenta maior concentração ( $79,47 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) mostra-se superior ao valor do background regional ( $26,00 \text{ mg Kg}^{-1}$ ) e dos valores encontrados por Guedes (2003) e Figueiredo (1997), que são  $62,00 \text{ mg Kg}^{-1}$  e  $25,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ , respectivamente. Os demais pontos apresentaram pouca variação, ficando entre  $1,97 \text{ mg Kg}^{-1}$  e  $10,04 \text{ mg Kg}^{-1}$  (**Tabela 12**).



**Figura 42** - Concentrações de zinco nos sedimentos, em mg Kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 12** - Resultados das concentrações de zinco nas amostras de sedimento, em mg Kg<sup>-1</sup>.

Pontos	1ª Coleta	DP (±)	2ª Coleta	DP (±)
<b>E01</b>	10,040	0,700	4,250	0,340
<b>E02</b>	79,470	1,700	21,220	1,580
<b>E03</b>	8,720	1,000	4,430	0,520
<b>E04</b>	32,090	1,090	26,870	1,060
<b>E05</b>	9,880	0,600	4,470	0,150
<b>E06</b>	4,560	0,370	4,120	0,160
<b>E07</b>	3,310	0,300	2,860	0,230
<b>E08</b>	2,800	0,220	1,970	0,120
<b>E09</b>	3,540	0,080	3,750	0,060
<b>E10</b>	4,430	0,600	4,480	0,520
<b>E11</b>	6,370	0,400	10,730	0,700
<b>E12</b>	3,590	0,340	2,310	0,230

**Tabela 13** - Comparação entre as concentrações de elementos maiores e menores em sedimentos de diversos estuários do Estado do RN e do folhelho padrão mundial (em mg Kg<sup>-1</sup>; Al e Fe em %).

Áreas	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Zn
<b>Apodi-Mossoró</b> <sup>1</sup>	0,03	14,00	263,00	236,90	0,08	1.041,31	42,99	-	27,10	192,90
<b>Curimataú</b> <sup>2</sup>	8,76	<0,25	82,40	25,30	5,82	815,00	36,10	-	23,70	113,00
<b>Folhelho Padrão Mundial</b> <sup>3</sup>	8,00	0,30	90,00	45,00	4,72	850,00	68,00	700,00	20,00	95,00
<b>Potengi</b> <sup>4</sup>	-	-	36,60	17,50	0,02	-	-	-	23,20	25,50
<b>Jundiaí</b> <sup>5</sup>	1,61	<LD (0,20)	59,90	31,00	2,07	463,40	43,10	-	38,20	62,00
<b>Background Regional</b> <sup>6</sup>	2,00	<LD (0,20)	28,50	10,00	-	-	15,50	-	14,00	26,00
<b>Jundiaí-Potengi</b> <sup>7</sup>	1,28	<LD (0,028)	39,17	19,98	1,28	144,54	14,02	437,11	21,57	79,47

1. ALMEIDA, 2007
2. GARLIPP, 2006
3. TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961
4. FIGUEIREDO, 1997
5. GUEDES, 2003
6. GUEDES, 2003
7. Este trabalho, 2008

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados analíticos apresentados pelas amostras de sedimentos de fundo para a área estudada mostraram que a concentração dos elementos ficou abaixo dos valores de referência do folheto padrão na grande maioria dos pontos analisados, descaracterizando uma possível contaminação por metais.

Para Al, Fe e Mn as concentrações nos pontos E02, E04 e E11 foram relativamente elevadas, porém não caracterizando uma possível contaminação, apesar destes pontos estarem situados próximos a lançamento de esgotos domésticos sem tratamento, efluentes das estações de tratamento de imunizadoras, carcinoculturas, tanques de armazenamento da PETROBRAS e trânsito de navios e embarcações. Estas concentrações estão abaixo dos valores de referência do folheto padrão de Turekian & Wedepohl (1961). No entanto levando-se em consideração os demais pontos de amostragem verifica-se uma grande influência antrópica nos pontos E02 e E04.

Assim como o alumínio, o ferro e o manganês apresentaram valores relativamente altos, mas abaixo dos valores de referência do folheto padrão. Porém os valores estudados encontram-se maiores que os propostos no background estudado por Guedes (2003) e na pesquisa realizada por Figueiredo (1997).

Os sedimentos amostrados nas estações de coleta E01, E02, E03, E04, e E05 apresentaram as menores frações granulométricas variando de silte a areia fina, com exceção do ponto E03 na segunda coleta que apresentou fração granulométrica do tipo areia média. As demais estações de coleta variaram de areia fina a areia média, exceto a primeira coleta do ponto E11, indicando granulometria do tipo areia muito fina.

A presença de lançamento dos efluentes industriais tratados de uma indústria têxtil, os lançamentos de esgotos domésticos da cidade de Macaíba, os lançamentos de efluentes das estações de tratamento de imunizadoras, presença de carcinoculturas e o tipo de granulometria encontrada (tipo silte) influenciaram nas concentrações de chumbo, cobre, cromo, níquel e zinco nos pontos E02 e E04. Embora seja desnecessária a intervenção, deve-se ter maior atenção com esta região, pois o ponto E02 encontra no limiar da concentração da média estabelecida pelo folheto padrão para chumbo e acima do background regional estabelecido por Josiel (2003) para Pb, Cr, Cu e Zn.

A concentração de níquel e zinco em sedimentos pode estar relacionada com a quantidade de argila e segundo Turekian e Wedepohl (1961), sedimentos arenosos de

granulação grossa podem conter quantidades muito pequenas destes metais. Os dados obtidos das amostras de sedimento são extremamente concordantes com estas observações, embora a análise granulométrica não tenha identificado fração de argila em quaisquer dos sedimentos amostrados, os pontos E02 e E04 apresentam a menor granulometria, do tipo silte, isto pode ser uma possível justificativa para a alta concentração de níquel e zinco nos sedimentos nestes pontos, entretanto os pontos E07, E08, E09, E10 e E12 apresentaram a granulometria mais grossa detectada nesse trabalho, variando de areia fina a areia média observando as menores concentrações para estes elementos.

A concentração dos elementos menores em sedimento depende de vários fatores, como o tamanho dos grãos, por exemplo. No entanto o teor de matéria orgânica é um dos mais importantes parâmetros para a concentração dos elementos menores em sedimento. Os baixos teores encontrados podem justificar em parte os valores encontrados nos sedimentos analisados por espécies dos elementos menores.

A pequena correlação da matéria orgânica com os elementos estudados neste trabalho sugere que estes não sejam de origem antrópica e sim de suporte geoquímico

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo dos níveis de poluição por metais pesados, associado a sedimentos fluviais depositados em diferentes períodos de nossa história recente, demonstra a importância do controle ambiental na emissão de efluentes industriais.

O monitoramento conduzido pelos órgãos de controle ambiental, geralmente baseia-se na análise de amostras de água e de efluentes industriais. Esses resultados analíticos representam uma “fotografia” da qualidade da água no instante da coleta. Portanto, despejos clandestinos e descontinuados podem não ser detectados pelo monitoramento das águas. Os sedimentos de planícies de inundação, por sua vez, refletem a qualidade das águas de forma cumulativa e contínua. Dessa forma, a avaliação de níveis de poluição em sistemas de drenagem não deve prescindir de dados sobre a composição química dos sedimentos.

Faz-se necessário uma pesquisa sobre os sedimentos realizada através da implantação de um projeto de controle da qualidade do sedimento para determinar o Índice da Qualidade do Sedimento (IQS) e os Valores-Guias da Qualidade do Sedimento (VGQS), ou seja, a determinação do “background” de uma região ou até mesmo a elaboração de um folheto padrão regional em parceria com os órgãos ambientais estaduais.

Dando continuidade a essa pesquisa, é necessário também, um estudo nos sedimentos de fundo do Estuário Jundiaí/Potengi nos pontos estudados nesses trabalho, mas também as margem direita e esquerda desses pontos uma vez que a fração argilosa estão sempre as margens e próximas aos manguezais. Nessa mesma pesquisa serão realizadas ainda, percentuais de matéria orgânica e as medidas de área superficial em cada ponto.

## REFERÊNCIAS

ABU-HILAL, A. H.; BADRAN, M. M.; Effect of Pollution Sources on Metal Concentrations in Sediment Cores from Gulf of Aqaba (Red Sea). **Marine Poll. Bull.**, v. 21, n. 4, p. 190-197, 1990.

AGUIAR, Jose Edvar. **Comparação de Metodologias para Caracterização da Geoquímica de Metais-Traços em Sedimentos da Plataforma Continental do Ceará**. 2007. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas) - Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências Mar, Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2007.

\_\_\_\_\_; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D.; Comparação de Metodologias de Digestão de Sedimentos Marinhos para Caracterização da Geoquímica de Metais-Traço na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v.21, n.3, p.304 - 323, 2007.

AKCAYA, H. et al.; Study of Heavy Metal Pollution and Speciation in Buyakmenderes and Gediz River Sediments. **Water Research**, v.37, p.813–822, 2003.

ALLOWAY, B. J.; **The origin of heavy metals in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1990.

ALMEIDA, Rigno da Silveira. **Distribuição de Metais em Sedimentos do Rio Apodi-Mossoró/RN – Brasil**. 2007. f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2007.

ANDRADE, R. S. G.; ANDRADE, M. R. J.; ALVES, P. H.; Determinação de Pb e Cu no Sedimento do Estuário do Rio Japarutuba – SE. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, I., 2006, Natal. **Anais...** Natal: CONNEPI, 2006.



APHA - American Public Health Association; **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19. ed. Washington: American Public Health Association, 1995.

APPLICATION NOTE: 40756. **Determination of Trace Elements in Soils and Sediments**. Thermo Electron Corporation, [2000?].

APPLICATION NOTE: 40759. **Analysis of Geological Samples Using ICP**. Thermo Electron Corporation.

ARAÚJO, Angelina Guedes. **Avaliação da Poluição por Metais Pesados no Estuário do Rio Potengi – Natal/RN**. 2005. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, Natal, 2005.

ATSDR. ARSDR's **Toxicological profiles on CD ROM**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service. CRC Publishers, 1997.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da Concentração de Metais em Amostras de Sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, São Paulo, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, 18 mar. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 344 de 25 de março de 2004**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>>, Acesso em: 18 mar. 2008.

Canadian Council of Ministers of the Environment. 1995. **Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life**. Ottawa/ Environment Canada: Guidelines Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water Quality Guidelines, 1995. (CCME EPC-98E).

CARDOSO, L. M. N.; Chasin, A. A. M. **Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. v.6, p.122.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP. **Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005**: Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: <[www.tasqa.com.br/Valores%20Orientadores%20CETESB%2001-dez-2005.pdf](http://www.tasqa.com.br/Valores%20Orientadores%20CETESB%2001-dez-2005.pdf)>, Acesso em: 22 mar. 2008.

CHARTIER, M.; MERCIER G.; BLAIS, J. F. Partitioning of Trace Metals Before and After Biological Removal of Metals from Sediments. **Water Research**, v.35, n.6, p. 1435–1444, 2001.

CID, B. P.; GONZÁLEZ, M. J.; GÓMEZ, E. F.; Comparison of Single Extraction Procedures, Using Either Conventional Shaking or Microwave Heating, and the Tessier Sequential Extraction Method for the Fractionation of Heavy Metals from Environmental Samples. **The Analyst**, v.127, n.5, p. 681-688, 2002.

COIMBRA, A. G. **Distribuição de Metais Pesados em Moluscos e Sedimentos nos Manguezais de Coroa Grande e da Enseada das Graças, Baía de Sepetiba, RJ**. 2003. 72 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.

COSTA, E. C. T. A. **Diagnóstico Ambiental das Águas do Estuário Jundiá-Potengi pela Determinação de IQA e IT**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

DIAS, J. C.; LIMA, W. N. Comparação de Métodos para a Determinação de Matéria Orgânica em Amostras Ambientais. **Revista Científica da UFPA**, v.4, abr. 2004.

FADIGAS, F. et al. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.10, n.03, p.699–705, 2006.

FIGUEIREDO, Francisco Gildásio de. **Metais Pesados em Sedimentos Superficiais do Estuário Potengi**. 1997. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 1997.

FILHO, S. R. et al. Evolução Temporal da Poluição por Metais Pesados em Sedimentos do Rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro. **Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)**, Rio de Janeiro, n.26, p.34, 2002.( Série Tecnologia Ambiental).

FORSTNER U. ; WITTMANN G. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, 2.ed., Berlin: Springer-Verlag, 1981.

FRANCHI, J.G. **A Utilização de Turfa como Adsorvente de Metais Pesados. O Exemplo da Contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape por Chumbo e Metais Associados**. 2004.187 f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

FRANZEN, M. **Análise da Contaminação por Nutrientes, Elementos Maiores e Elementos-Traço nas Águas e Sedimentos do Arroio Sapucaia – RS**. 2001. 93 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Porto Alegre-RS, 2001.

GARLIPP, Adriana Baggio. **Variação Espacial e Sazonal de Elementos Maiores e Traços no Estuário do Rio Curimataú (RN), Através de Dados Geoquímicos e de Sensoriamento Remoto**. 2006. 166 f. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Natal, 2006.

GUEDES, J. A. **Diagnóstico Geoquímico-Ambiental do Fundo Rio Jundiá nas Imediações da Cidade de Macaíba/RN**. 2003. 130 f. Dissertação (Mestrado em Geociência) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

GUEDES, J. et al. Metais pesados em água do rio Jundiá - Macaíba/RN. **Revista de Geologia**, v.18, n.02, p.131-142, 2005.

GUIMARÃES, I. R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos na degradação de compostos orgânicos**. 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

HARPER, K.; OLIVEIRA, A. P. Determinação de Elementos-Traço em Solos e Lodos de Esgoto por ICP-OES. **Revista Analytica**, n.23, p.53-59, jun./jul. 2006.

HOROWITZ A. J.; **A Primer on Sediment-Trace Metal Chemistry**. 2.ed. Lewis Publishers, MI, 1991.

HORTELLANI, M. A. et al. Avaliação da Contaminação por Elementos Metálicos dos Sedimentos do Estuário Santos – São Vicente. **Química Nova**, v. 31, n.1, p.10-19, 2008.

HRISTOZOV, D.; et. al. Direct Ultrasound-Assisted Extraction of Heavy Metals from Sewage Sludge Samples for ICP-OES Analysis. **Anal. Chim. Acta**, v.516, p.187-196, 2004.

HUTZINGER, O. **The Handbook of Environmental Chemistry**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1980/1986. v.1, 2, 3 (A, B, C, D).

JAIN, C. K. Metal Fractionation Study on Bed Sediments of River Yamuna, India. **Water Research**, v.38, p.569–578, 2004.

JORDÃO, C. P. et al. Distribution of Heavy Metals in Environmental Samples Near Smelters and Mining Areas in Brazil. **Environmental Technology**, n.20, p.489–498, 1999.

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de Sedimentos e o Monitoramento de Metais na Plataforma Continental Nordeste Oriental do Brasil. **Geochemica Brasiliensis**, v.20, n.1, p.123-135, 2006.

LARINI, L. **Toxicologia**, 3.ed. São Paulo: Manole, 1997.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não Tão Concisa**. 5.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

LEMES, M. J. L. **Avaliação de Metais e Elementos-Traço em Águas e Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. 2001. 215 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, São Paulo, 2001.

LIBES, S. M. **An introduction to marine biogeochemistry**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 1992.

LIMA, I. V.; PEDROZO, M. F. M. **Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxicologia do ferro e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. v. 4, p. 112.

LIMA, L. F. **Geoquímica de Sedimentos de Fundo dos Rios Trairi e Arari e da Laguna de Nísia Floresta (RN)**. 2006. 52 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

MACHADO, P. L. O. A. **Considerações gerais sobre a toxicidade do alumínio nas plantas**. Rio de Janeiro : EMBRAPA/CNPS, 1997.

MARIANI, C. F. **Reservatório Rio Grande: Caracterização Limnológica da Água e Biodisponibilidade de Metais-Traço no Sedimento**. 2006. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências, São Paulo, 2006.

MARINS; R. V.; FILHO, F. J. P.; ROCHA, C. A. S. Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe - costa nordeste oriental brasileira. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1208-1214, set./out. 2007.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. **Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. v.7, p.121.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais**. 1999. 105 f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz - Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1999.

McBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press Inc., 1994.

MENDES, F. S. **Estudo Ambiental de Hidrocarbonetos de Petróleo e de Elementos Químicos em Sedimentos de Fundo de um Corpo Lacustre no Município de Guimarães, Estado do Rio Grande do Norte**. 2006. 172 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Natal. 2006.

MENDONÇA, M. L. T. G. **Metodologia para Determinação de Metais em Sedimentos Utilizando Microondas com Frasco Fechado e Análise Estatística Multivariada das Concentrações de Metais em Sedimentos da Bacia de Campos**. 2006. 181 f. Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MOLISANI, M. M. et al. Water Discharge and Sediment Load to Sepetiba Bay From an Anthropogenically-Altered Drainage Basin, SE, Brazil. **Journal of Hydrology**, v.331, p.425–433, 2006.

NASCIMENTO, L. A. **Avaliação da influência da produção de petróleo na concentração de metais traços e orgânicos totais em sedimentos da Bacia Piranhas-Açu**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

NASCIMENTO, M. R. L. **Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais e Metalóides em Sedimentos Limnicos e Fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP.** 2003. 142 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

O'NEILL, P. **Environmental Chemistry.** London: Chapman & Hall, 1993.

ONOFRE, C. R. E. et al. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.7, n. 2, p.65-82, 2007.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Cadernos de Referência Ambiental**, 2001. Disponível em: <[www.unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/4mostra/.../141.pdf](http://www.unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/4mostra/.../141.pdf)>. Acesso em 24 jun. 2008.

PAREDES J. F. et al. Heavy Metals in Estuarine Sediments: Mangrove Swamps of the Subaré and Paraguaçu Tributary Rivers of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)**, Rio de Janeiro, n.9, p.15, 1995. (Série Tecnologia Ambiental).

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V. **Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxicologia do cobre e seus compostos.** Salvador: CRA, 2001. v.2, p.128.

PERIN, G. **Ecotoxicologia Integrada Quantitativa.** Joinville: Univile, 2005.

PETRY, C. F. **Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES.** 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

RAMOS, M. A. B. **Estudos Geoquímicos Relativamente à Dinâmica de Marés no Estuário Lagunar do Rio Paraguaçu – Bahia – Brasil.** 1993. 96 f. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1993.

RANGEL, T. P. et al. Geoquímica de Metais Pesados nos Sedimentos da Porção Inferior e Estuário Interno do Rio Paraíba do Sul. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, XII, 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Associação Brasileira de Oceanografia, 2007.

RANTALA, R.T. T.; LORING, D. H.; Teflon Bomb Decomposition of Silicate Materials in a Microwave Oven. **Anal. Chim. Acta**, 220, 263-267, 1989.

RINALDO, L.; KRUG, F J. Efeitos Matriciais na Determinação de Elementos-Traço em Fluidos Biológicos por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido com Visão Axial. **Revista Analytica**, n.11, Jun./Jul. 2004.

ROBAINA, L. E.; FORMOSO, M. L. L. e PIRES, C. A. F. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS. **Revista do Instituto Geológico**, v.23, n.2, p.35-47, 2002.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: Makron Books, 1994. v. 1-2.

SANTOS, A. L. F.; QUEIROZ, A. F. S.; MASCARENHAS, L. S. Concentração de Metais Pesados em Sedimentos de Manguezais do Estuário do Rio Joanes – BA, Subsídios para Estudos de Monitoramento em Regiões do Litoral Norte do Estado da Bahia. **Sitientibus**, n.17, p.197-204, Jul./Dez. 1997.

SANTOS, D. M. et al. Avaliação de Metais Pesados na Baía de Paranaguá, PR, Brasil, sob influência das atividades antrópicas. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v.1, n.2, p.157-160, 2006.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1994.

**SEDNET 2008 - European Sediment Research Network**. Disponível em: <<http://www.sednet.org>>. Acesso em: maio de 2008.



SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. ed. São Paulo: Bookmam, 2008.

SILVA, C. A. R., et al. Biomonitoring of Heavy Metal Contamination in the Potengi Estuary, Natal (Brazil), Using the Oyster *Crassostrea Rhizophorae*, a Local Food Source. **Water Research**, v.35, n.17, p.4072-4078, 2001.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. **Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. v.5, p.100.

SILVA, M. R. C. **Estudo de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Mogi-Guaçu, com Ênfase na determinação de Metais**. 2002. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2002.

SILVÉRIO, P. F. **Bases Técnico-Científicas para a Derivação de Valores-Guias de Qualidade de Sedimentos para Metais: Experimentos de Campo e Laboratório**. 2003. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2003.

SIQUEIRA, G. W. et al. Determinação dos Elementos-Traço (Zn, Co e Ni) em Sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob Influência da Descarga do rio Amazonas. **Acta Amazônica**, v.36, n.3, p.321–326, 2006.

SOUZA, R. S. et al. Adsorção de zinco e sua relação com características de solos do Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**. v.1, p.1–6, 2006.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

TAVARES, I. S.; PINHEIRO, R. J. B.; SOARES, J. M. D.; **Notas de Aula, Mecânica dos Solos**. Departamento de Transporte, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Maio de 2006.

TEÓDULO, M. J. R. et al. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco Brasil. **Estudos geológicos**, v.13, p.23-34, 2003.

TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHI, K. H (1961). Distribution of the elements in Some Major Units of the Earth's Crust. Bull; **Geological Society Am**, New York, v. 72, p. 175-192.

UJEVICA, I. et al. Trace Metal Accumulation in Different Grain Size Fractions of the Sediments from a Semi-Enclosed Bay Heavily Contaminated by Urban and Industrial Wastewaters. **Water Research**, v.34, n.11, p.3055-3061, 2000.

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Toxicological Review of Hexavalent Chromium. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)**. Washington, 1998. (D.C. 20460. CAS No. 18540-29-9).

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Toxicological Review of Trivalent Chromium. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)**. Washington, 1998. (D.C. 20460. CAS No. 16065-83-1).

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Handbook: A Compendium of Chemical, Physical and Biological Methods for Assessing And Monitoring the Remediation of Contaminated Sediment Sites**. Washington, 2003.(DC 20460. EPA Contract No. 68-W-99-033)

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver and Zinc)**. Office of Research and Development. Washington, 2005. (DC 20460. EPA/600/R-02/011).

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Toxicological Review of Zinc and compounds. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)**. Washington, 2005. (D.C. 20460. CAS No. 7440-66-6).

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Framework for developing suspended and bedded sediments (SABS) water quality criteria. Office of Water. Office of Research and Development.** Washington, 2006. (D. C. 20460. EPA-822-R-06-001)

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency, (2007). **Procedures for the Sediment Toxicity Identification Evaluation (TIE): Phases I, II, and III - Guidance Document. Office of Research and Development.** Washington, 2007. (DC 20460. EPA/600/R-07/080).

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos Espectroscópicos de Análise Quantitativa.** Santa Maria: Ed. UFSM, 2005.

WANG, F., CHEN, J. Technical note relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study. **Water Research**, v.34, n.2, p.694-698, 2000.

WEAST, R.C. **Handbook of Chemistry and Physics.** USA: C.R.C. Cleveland, 1974.

WETZEL, R.G. **Limnology.** 2. ed. Chicago: Sauderrrs College Publishing, 1983.

WHO - World Health Organization. **Cadmium:** Environmental Aspects. Geneva, 1992 (Environmental Health Criteria, No.134).

WHO - World Health Organization. **Chromium:** Environmental Aspects. Geneva, 1988 (Environmental Health Criteria, No.61).

WHO - World Health Organization. Concise International Chemical Assessment Document n<sup>o</sup> 12. **Manganese and its compounds.** Geneva, 1999.

WHO - World Health Organization. **Copper:** Environmental Aspects. Geneva, 1998 (Environmental Health Criteria, No. 200).

WHO - World Health Organization. **Lead:** Environmental Aspects. Geneva, 1995 (Environmental Health Criteria, No. 165).

WHO - World Health Organization. **Manganese:** Environmental Aspects. Geneva, 1981 (Environmental Health Criteria, No.17).

YU, K. C. et al. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. **Water Research**, v.35, n.17, p.4086-4094, 2001.

ZOLOTOV, Y. A. Concentration Methods for the Determination of Trace Elements. **Russ. Chem. Rev.** v. 49, n. 7, p. 683-694, 1980.

ZUCCHINI, R. R.; IAMASHITA, C. O.; CHUI, Q. S. H. Técnicas de Separação Granulométrica Utilizadas para a Redução das Incertezas de Materiais de Referência. **Revista Analytica**, n.06, ago./set. 2003. Disponível em: < <http://wapedia.mobi/pt/Granulometria> >. Acesso em: 22 maio 2008.

# 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](#)