



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**KELSON DO CARMO FREITAS FAIAL**

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM  
SEDIMENTO DE FUNDO E ÁGUA SUPERFICIAL DO RIO MURUCUPI  
EM BARCARENA NO ESTADO DO PARÁ**

Belém-Pará  
2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**KELSON DO CARMO FREITAS FAIAL**

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM  
SEDIMENTO DE FUNDO E ÁGUA SUPERFICIAL DO RIO MURUCUPÍ  
EM BARCARENA NO ESTADO DO PARÁ**

Dissertação de Mestrado apresentada para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.  
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kelly das Graças Fernandes

Belém-Pará  
2009

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

**Biblioteca Central/UFPA, Belém-PA**

---

Faial, Kelson do Carmo Freitas, 1977-,

Avaliação físico-química e determinação de metais em sedimento de fundo e água superficial do Rio Murucupi em Barcarena no estado do Pará / Kelson do Carmo Freitas Faial ; orientador, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Kelly das Graças Fernandes. — 2009.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belém, 2009.

1. Água – Murucupi, Rio – Barcarena (PA) - Análise. 2. Água – Murucupi, Rio – Barcarena (PA) – Aspectos ambientais. I. Título.

CDD - 22. ed. 546.225

---

**KELSON DO CARMO FREITAS FAIAL**

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM  
SEDIMENTO DE FUNDO E ÁGUA SUPERFICIAL DO RIO MURUCUPI  
EM BARCARENA NO ESTADO DO PARÁ**

Dissertação de Mestrado apresentada para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.  
Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kelly das Graças Fernandes

Data da apresentação:

Conceito: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kelly das Graças Fernandes  
Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará - Orientadora

---

Prof. Dr. Heronides Adonias Dantas Filho  
Faculdade de Química da Universidade Federal do Pará – Membro

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vanda Porpino Lemos  
Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará - Membro

Aos meus queridos pais, Raimundo do Carmo Meirelles Faial e Andrelina Freitas Faial, aos meus irmãos por proporcionarem o melhor em termos de educação, tanto em casa quanto fora dela, na medida das suas possibilidades, mas sem medir esforços. Vocês continuam sendo espelho em muitos aspectos, pois são íntegros, honestos, dedicados e amorosos.

## **AGRADECIMENTOS**

Principalmente, ao Todo-Misericordioso que efetivamente nos concede, por meios múltiplos, todos os recursos básicos à sustentação da vida.

Aos meus pais, Raimundo do Carmo Meirelles Faial e Andrelina Freitas Faial, pelo incentivo através do trabalho, da honestidade, da dignidade transmitida em todos os momentos de minha existência.

Aos meus queridos irmãos, Kátia, Karla, Kleber, Keiza, Kari. Karina, Kelviani, Cássio, e aos cunhados Nilton, Almir, Otávio, Gilberto e Ana Rita pelo incentivo e compreensão nos momentos que sempre precisei.

Aos meus familiares pelo incentivo e por estarem sempre dispostos em ajudar nos momentos de dificuldade. Serei eternamente grato a todos vocês.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kelly Fernandes, orientadora desta dissertação, por todo apoio prestado, conhecimento compartilhado, bem como sugestões e críticas com o objetivo de melhor desenvolver esta dissertação.

Aos meus amigos Almir Jr, Cacá, Fabiano, Anderson e a Joicy. Os da Universidade Federal do Pará (UFPA) que levo pra sempre em meu coração Afonso, Diana, Eder, Geilson, Hellen, Ivan, Johnny, Rafael e Sávio. E da Seção de Meio Ambiente (SAMAM) do Instituto Evandro Chagas (IEC), a Tânia, Marina, Cássia, Iris, Camila, Luana, Simony. Ricardo, Marcus, Diomar, Ari, Samara, Vanessa e Elane pela amizade e incentivo. Que com certeza não conseguiria dimensionar a importância em ter amizades de verdade.

Ao IEC, pela oportunidade oferecida em especial a Dr<sup>a</sup>. Elisabeth Santos, Dr<sup>a</sup>. Iracina Maura, Dr<sup>a</sup> Vânia Araujo. A equipe da toxicologia (Marcelo, Bruno, Rosivaldo e Adelson) e a todos que estiveram sempre próximo nas horas mais difíceis, compartilhando experiências, momentos difíceis e bons. São momentos únicos, por isso considero especiais e inesquecíveis que deixam saudades.

E finalmente a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para realização desta dissertação.

“O que mais preocupa não é o grito dos violentos, dos corruptos, dos desonestos, dos sem caráter, dos sem ética. O que mais me preocupa é o silêncio dos bons” (Martin Luther king)

## RESUMO

O surgimento e desenvolvimento de centros urbanos, industriais e agrícolas próximos aos ambientes aquáticos tem sido o principal fator de deterioração da qualidade dos mananciais. Este trabalho teve como objetivos a determinação de metais em sedimento de fundo, a avaliação físico-química e a determinação de metais na água superficial do rio Murucupi em Barcarena no Estado do Pará antes e após o vazamento de Lama vermelha proveniente da bacia de sedimentação de uma indústria de beneficiamento de alumínio no leito deste rio. Foram realizadas análises de metais nos sedimentos de fundo e análises físico – químicas e de metais na água superficial. Nos resultados obtidos nos sedimentos pode ser observado que houve um aumento 10 vezes maior nas concentrações dos metais no sedimento de fundo comparado aos valores encontrados antes do vazamento. Isto pode ser justificado quando se observa um grau de associação positiva em alguns metais como Al – Fe, Al – Na, Na – Fe e Na – Ti, evidenciando-se que a elevação em seus teores pode estar associada a contribuição antrópica de origem industrial caracterizando um ambiente impactado. A água superficial apresentou concentrações de metais, em média 5 a 10 vezes maiores do que as concentrações encontradas nas amostragens anteriores ao acidente. As análises químicas revelaram que os metais que fazem parte do processo de beneficiamento da bauxita (Al e Fe) tiveram teores acima do permitido pelo CONAMA 357/05 para as águas de rio classe 2. Outros metais, tais como sódio e titânio, tiveram as concentrações muito acima dos teores encontrados nas amostragens anteriores, mas não possuem valores estabelecidos pela legislação. A análise de componentes principais para a água superficial apresentou uma forte correlação entre os metais Al, Fe, Na e Ti. A contribuição deste rejeito ficou evidente em função dos baixos níveis encontrados para oxigênio dissolvido e pelo aumento do pH nas amostras coletadas um dia após o transbordo da bacia de sedimentação de uma indústria de beneficiamento de alumínio. Este aumento do pH se deve a utilização de NaOH no processo de obtenção da alumina. Os resultados obtidos neste estudo mostraram que o escoamento de efluentes da lama vermelha no Rio Murucupi provocou alterações físicas e químicas da água ocasionando impactos ambientais com conseqüentes situações de risco a saúde das populações.

## ABSTRACT

The emergence and development of urban industrial and agricultural centers near aquatic environments have been the main causative factor for deterioration of water quality. This study aimed to identify metals in the bottom sediments, to assess the physical chemical characteristics and to identify metals in the surface water of the Murucupi River, in the municipality of Barcarena, Pará State, before and after the leakage of red mud from the sedimentation basin of an aluminum processing industry. We assessed the metals in bottom sediments and in the surface water, as well as its physical chemical properties. The results show a tenfold increase in the concentrations of metals in bottom sediments compared to the rates found before the leaking. This finding can be explained by the level of positive association in some metals, such as Al – Fe, Al – Na, Na – Fe and Na – Ti, which evidences that the elevation of their contents might be associated with the industry-related anthropic contribution that characterizes an impacted environment. The superficial water presented an average concentration of metals of 5 to 10 times higher than the concentrations found in samples collected before the accident. The chemical analyses showed that the levels of metals used in the processing of bauxite (Al and Fe) were higher than the values permitted by CONAMA's Resolution 357/05 for water Class 2. Other metals, such as sodium and titanium, presented concentration levels much higher than the ones found in previous samplings, but they do not have a legal limit. The analysis of the main components of the surface water presented a direct correlation between the metals Al, Fe, Na and Ti. The contribution of the disposal became evident because of the low levels of dissolved oxygen and the increase of pH observed in samples collected one day after the overflow of the sedimentation basin from the aluminum processing industry. The increase of pH occurred due to the use of NaOH in the process of extraction of alumina. The results showed that the disposal of effluents of red mud into the Murucupi River caused physical and chemical alterations in the water, leading to environmental impacts and consequent health risk to the local populations.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Mapa da área de estudo, rio Murucupi, Barcarena, Pará.....	23
Figura 2 –	Desenho esquemático de um espectrômetro de absorção atômica com chama(FAAS).....	46
Figura 3 –	Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS).....	48
Figura 4 –	Espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado induzido (ICP OES).....	49
Figura 5 –	Cromatógrafo de íons (IC).....	50
Figura 6 –	Concentrações de níquel (mg/kg) em amostras de sedimento coletadas no rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	63
Figura 7 –	Concentrações de zinco (mg/kg) em amostras do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	64
Figura 8 –	Concentrações de cobre (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	67
Figura 9 –	Concentrações de chumbo (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	68
Figura 10 –	Concentrações de ferro (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	69
Figura 11 –	Concentrações de manganês (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	71
Figura 12 –	Concentrações de cromo (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	72
Figura 13 –	Concentrações de cádmio (mg/kg) em sedimento do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	73
Figura 14 –	Concentrações de alumínio (mg/kg) em amostras de sedimento do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	74
Figura 15 –	Concentrações de titânio (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	75

Figura 16 –	Concentrações de sódio (mg/kg) em sedimento do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	77
Figura 17 –	Dendograma mostrando os grupos formados de acordo com similaridade.....	83
Figura 18a–	PCA dos elementos analisados no sedimento de fundo. Rio Murucupi, Barcarena - PA.....	84
Figura 18b–	<i>Loading Plot</i> dos elementos analisados no sedimento de fundo. Rio Murucupi, Barcarena - PA.....	85
Figura 19 –	Perfil do Alumínio em água superficial.....	87
Figura 20 –	Perfil do Cádmio em água superficial.....	87
Figura 21 –	Perfil do Cobre em água superficial.....	88
Figura 22 –	Perfil do Cromo em água superficial.....	88
Figura 23 –	Perfil do Chumbo em água superficial.....	89
Figura 24 –	Perfil do Ferro em água superficial.....	89
Figura 25 –	Perfil do Manganês em água superficial.....	90
Figura 26 –	Perfil do Níquel em água superficial.....	90
Figura 27 –	Perfil do Sódio em água superficial.....	91
Figura 28 –	Perfil do Zinco em água superficial.....	91
Figura 29 –	Perfil do Titânio em água superficial.....	92
Figura 30a –	PCA dos elementos analisados na água superficial - Rio Murucupi em Barcarena, Pará.....	96
Figura 30b –	<i>Loading Plot</i> dos elementos analisados na água superficial. Rio Murucupi em Barcarena, Pará.....	96
Figura 31 –	pH em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	99
Figura 32 –	Temperatura em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	99
Figura 33 –	Turbidez em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	100

Figura 34 –	Cor aparente em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	101
Figura 35 –	Condutividade elétrica em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	102
Figura 36 –	Sólidos totais dissolvidos em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	103
Figura 37 –	Oxigênio dissolvido em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	104

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Descrição e localização dos pontos de coleta ao longo do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.....	54
Tabela 2 –	Condições Instrumentais de análise (ICP OES).....	57
Tabela 3 –	Condições Instrumentais de análise (GFAAS).....	58
Tabela 4 –	Valor de referencia certificado (SRM - 1643e – Trace Elements in Water).....	58
Tabela 5 –	Valor de referencia certificado (SRM - 2710 – Montana Soil).....	59
Tabela 6 –	Valores de referência de alguns metais em folhelhos em mg/kg.....	60
Tabela 7 –	Parâmetros para avaliação do grau de poluição dos sedimentos de acordo com a concentração total de metais (mg/kg).....	61
Tabela 8 –	Valores do índice -1 Clarke para as concentrações de metais (mg/kg) em sedimentos.....	61
Tabela 9 –	Classificação do Igeo.....	62
Tabela 10 –	Índice de geoacumulação – Rio Murucupi dezembro de 2008	77
Tabela 11 –	Índice de geoacumulação – Rio Murucupi Janeiro de 2009.....	78
Tabela 12 –	Índice de geoacumulação – Rio Murucupi 27 de Abril de 2009..	78
Tabela 13 –	Índice de geoacumulação – Rio Murucupi 28 de Abril de 2009..	79
Tabela 14 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos, em dezembro de 2008.....	80
Tabela 15 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em janeiro de 2009.....	81
Tabela 16 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em 27 de abril de 2009.....	82

Tabela 17 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em 28 de abril de 2009.....	82
Tabela 18 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em dezembro de 2008.....	93
Tabela 19 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em janeiro de 2009.....	93
Tabela 20 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em 27 de abril de 2009.....	94
Tabela 21 –	Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em 28 de abril de 2009.....	95
Tabela 22 –	Parâmetros ambientais segundo a Resolução CONAMA 357/05.....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

A	Coeficiente angular da curva de calibração
%	Porcentagem
AA	Análise de Agrupamento / <i>Cluster Analysis</i>
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
ALBRAS	Alumínio Brasileiro S.A
ALUNORTE	Alumina Norte do Brasil S.A
APHA	<i>American Public Health Association</i> / Associação Americana de Saúde Pública
CE	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
ELETRONORTE	Centrais Elétricas do Norte do Brasil S.A
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> / Agência de Proteção ambiental
ETAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotermica
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
FATMA	Fundação de Amparo a Tecnologia do Meio Ambiente
FIA	Análise por Injeção em Fluxo
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite
GMT	<i>Greenwich Mean Time</i> / Tempo médio de Greenwich
Há	Hectare
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Cromatografia de Íons
ICP OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Induzido
IDH	Índice de Desenvolvimento Humano
IEC	Instituto Evandro Chagas
Igeo	Índice de geoacumulação
K	Kelvin

Km	Kilometro
Km <sup>2</sup>	Kilometro quadrado
LOD	Limite de Detecção
m/h	Metros por hora
m/s	Metros por segundo
mg kg <sup>-1</sup> .	Miligrama por kilograma
mg L <sup>-1</sup>	Miligrama por litro
mL	Mililitro
MUR	Rio Murucupi
ng g <sup>-1</sup>	Nanograma por grama
°C	Graus Celsius ou graus centígrados
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial de Saúde
pg g <sup>-1</sup>	Picograma por grama
pH	Potencial Hidrogenionico
PIB	Produto Interno Bruto
PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
RSD	Desvio Padrão Relativo
S	Siemens
TC AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Filamento de Tungstênio
TDS	Sólidos Totais Dissolvido
UNT	Unidade de Turbidez
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> / Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
UTC	<i>Universal Time Coordinated</i> / Tempo Universal Coordenado
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.2 JUSTIFICATIVA.....	20
1.3 OBJETIVOS.....	22
<b>1.3.1 Objetivo Geral</b> .....	22
<b>1.3.2 Objetivos Específicos</b> .....	22
1.4 ÁREA DE ESTUDO.....	22
<b>1.4.1 Localização</b> .....	22
<b>1.4.2 Localização do rio Murucupi</b> .....	23
<b>2 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS</b> .....	24
2.1 GEOMORFOLOGIA.....	24
2.2 CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS DE BARCARENA.....	25
2.3 VEGETAÇÃO.....	26
<b>3 METAIS PESADOS E SUA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO NO SEDIMENTO E NA ÁGUA</b> .....	27
3.1 DEFINIÇÕES E FONTES DE METAIS.....	27
3.2 METAIS EM AMBIENTES AQUÁTICOS.....	28
3.3 ESSENCIALIDADE E TOXICIDADE DE ALGUNS METAIS.....	31
<b>4 TÉCNICAS ANALÍTICAS USADAS NA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS (SEDIMENTO E ÁGUA)</b> .....	46
4.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	46
4.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS).....	47
4.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS).....	47
4.3.1 Correção de Background.....	47

4.4 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES).....	48
4.5 CROMATOGRAFIA DE ÍONS (IC).....	49
<b>5 QUIMIOMETRIA.....</b>	<b>51</b>
<b>6 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>54</b>
6.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
<b>6.1.1 Coleta de Sedimentos de fundo.....</b>	<b>54</b>
<b>6.1.2 Coleta de Água.....</b>	<b>54</b>
6.2 PREPARO DE AMOSTRAS.....	55
<b>6.2.1 Amostras de sedimentos.....</b>	<b>55</b>
<b>6.2.2 Amostras de água.....</b>	<b>55</b>
6.3 MINERALIZAÇÃO.....	56
<b>6.3.1 Procedimento analítico para digestão das amostras de sedimento.....</b>	<b>56</b>
6.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	56
<b>6.4.1 Análises físico-químicas.....</b>	<b>56</b>
6.5 DETERMINAÇÕES DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS (SEDIMENTO E ÁGUA).....	57
6.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	59
<b>7 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
7.1 CONCENTRAÇÃO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS.....	60
7.2 ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (IGEO).....	62
7.3 MATRIZES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS METAIS ESTUDADOS.....	79
7.4 ANÁLISE DE GRUPAMENTOS PARA OS METAIS ANTES E APÓS O TRANSBORDO DE SEDIMENTAÇÃO.....	83

7.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA OS METAIS ANTES E APÓS O TRANSBORDO DE SEDIMENTAÇÃO.....	84
<b>8 ANÁLISE DE METAIS NAS ÁGUAS DO RIO MURUCUPI, BARCARENA, PARÁ.....</b>	<b>86</b>
8.1 ANALISE DE CORRELAÇÃO NOS METAIS EM ÁGUA SUPERFICIAL DO RIO MURUCUPI.....	92
8.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	95
<b>9 DETERMINAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA DA ÁGUA SUPERFICIAL DO RIO MURUCUPI, BARCARENA, PARÁ.....</b>	<b>97</b>
9.1 POTENCIAL HIDROGENIONICO (pH).....	98
9.2 TEMPERATURA.....	99
9.3 TURBIDEZ.....	100
9.4 COR.....	100
9.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA.....	101
9.6 SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS (TDS).....	102
9.7 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD).....	103
<b>10 CONCLUSÕES.....</b>	<b>105</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>108</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>115</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O município de Barcarena está localizado na Região Metropolitana de Belém, com uma população de 77.893 habitantes (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 2007) e densidade de 77,8 habitantes/km<sup>2</sup>. Possui o Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) de 0,768 (Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento - PNUD, 2000), com um Produto Interno Bruto (PIB) de 1.974.938.045,00 (IBGE, 2003).

A cidade é um importante pólo industrial, onde é realizada a industrialização, beneficiamento e exportação de caulim, alumina, alumínio e cabos para transmissão de energia elétrica. A economia tem base tradicional na agricultura, mas também avança com o turismo e com as indústrias instaladas na cidade, gerando crescimento econômico para o município e para o Estado do Pará. É em Barcarena que está localizado o maior porto do Estado do Pará: o Porto de Vila do Conde.

A cidade de Barcarena, por ser uma área de grande concentração de empresas de grande porte, tem sido um caso particular de urbanização, por exercer um atrativo para grandes massas populacionais, e por sua dinâmica de ocupação gerar diversos problemas, entre os quais podem ser citados:

- a) Redução das áreas verdes nas partes não alagadas, levando a propagação de vilas e invasões de terra sem um tipo de planejamento;
- b) O avanço da população para áreas periféricas, sujeitas a inundações, sem nenhum planejamento urbano, agravando ainda mais os problemas ambientais tais como: aumento do volume de lixo e da demanda de água potável, maior volume de esgotos sanitários e conseqüente poluição do solo e dos recursos hídricos.

Desse modo, os problemas de poluição são bastante variados e se diferenciam de acordo com o nível de desenvolvimento para cada trecho da cidade.

O que se constata é que com a expansão do meio urbano, da industrialização e da exploração dos recursos naturais, sobretudo do ambiente aquático, associada a um processo de crescimento populacional, tem aumentado a poluição dos cursos d'água. Isto é evidente a nível mundial e regional, comprometendo a qualidade e a quantidade dos recursos hídricos (Sperling, 1995).

Sendo assim, torna-se evidente que as três maiores fontes poluidoras dos cursos d'água são os esgotos domésticos, os efluentes industriais e a água de escoamento superficial do solo.

Até o ano de 2000, a grande maioria da população residente no município de Barcarena (87,5%) não possuía rede geral de esgoto ou pluvial, apresentando altos índices do uso de fossas rudimentares ou despejo direto em valas, rios ou lagos (IBGE, 2007).

O abastecimento público de água ainda é insipiente no município de Barcarena e a maioria da população utiliza-se ainda de poços ou nascentes. Contudo, já houve avanço na coleta de lixo domiciliar que hoje atinge mais de 65% da população (IBGE, 2007).

O rio Murucupi corta o município de Barcarena, recebendo uma grande carga de contaminação lançada dos domicílios e indústrias, neste trabalho fez-se um estudo dos sedimentos de fundo e da água, do Rio Murucupí, que possui uma extensão de aproximadamente 8 km, sendo sua nascente localizada próximo a empresa Alumina Norte do Brasil S.A (ALUNORTE) e deságua no Furo do Arrozal, e integra a bacia do Rio Pará. Essa bacia representa uma zona de riscos e de contaminação ambiental, em função de sua ocupação desordenada ocasionada pela urbanização e industrialização, constituindo-se em um espaço crítico, no tocante à poluição da natureza industrial e doméstica.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

As grandes reservas de bauxita descobertas no Estado do Pará, precisamente nas regiões do rio Trombetas, no município de Oriximiná e de Paragominas, na bacia do rio capim, aliadas ao potencial hidrelétrico dos rios da Amazônia, levaram o Brasil a posição de exportador de alumínio, pois suas reservas de 4,1 bilhões de toneladas de matéria-prima (bauxita) eram ultrapassadas no mundo inteiro somente por dois países: Guiné e Austrália.

Para a implantação dos projetos do Alumínio Brasileiro S.A (ALBRÁS) e ALUNORTE o governo brasileiro ficou com o compromisso de construir: a hidrelétrica de Tucuruí, no rio Tocantins, que fornece energia elétrica com tarifa reduzida; Juntos, os governos do Brasil e do Japão concederam, ainda, financiamentos com juros baixos e diversos incentivos fiscais.

O local do projeto industrial portuário ficou numa região de 19.000ha, chamada Ponta Grossa, no município de Barcarena, a 35Km de Belém, capital do Estado do Pará. A zona portuária foi contemplada com 382ha e logo atrás foram destinadas as áreas da ALBRÁS, da ALUNORTE e da subestação da ELETRONORTE.

A partir de informações obtidas no site oficial da Companhia Docas do Pará ([www.cdp.com.br](http://www.cdp.com.br)), o Porto de Vila do Conde foi inaugurado em 24/10/1985 e está localizado no município de Barcarena, no local denominado Ponta Grossa, a margem direita do rio Pará na confluência dos rios Amazonas, Tocantins, Guamá e Capim, na latitude 1° 32'42" sul e longitude 48° 45'00" oeste; hora local GMT -3h. O canal de navegação estende-se da Vila do Conde até a foz do rio Pará com 500 metros de largura e 170 Km de comprimento. As profundidades variam de 13 a 15 metros. Os ventos dominantes sopram do nordeste com a maior intensidade verificada de 9,26m/s (33Km/h). As cargas predominantes no Porto de Vila do Conde são: 1) Cargas Embarcadas: bauxita, alumina, lingotes de alumínio, caulim e óleos combustíveis; 2) Cargas Importadas: coque, piche, soda cáustica, fluoreto de alumínio, tijolo refratário, blocos catódicos e madeira.

Atualmente, a grande preocupação a nível mundial é desenvolver uma cultura e gerar conhecimentos acerca dos problemas que são provocados pelos impactos ambientais, visando principalmente à recuperação, melhoria e preservação dos ecossistemas terrestres, lacustres e aquáticos.

Uma bacia hidrográfica é uma zona de riscos variados de contaminação ambiental, seja em função da ocupação desenfreada, ou da urbanização mal planejada, constituindo um espaço crítico no tocante às fontes de poluição de natureza industrial e doméstica. No que se refere às questões sociais, a ocupação descontrolada pode gerar bolsões de miséria e baixos níveis de qualidade de vida para as populações periféricas. Dessa forma, é fundamental a avaliação da qualidade de uma bacia tanto no tocante à poluição, quanto à qualidade de vida das populações que dependem direta ou indiretamente dos recursos fornecidos pela bacia em questão.

### 1.3 OBJETIVOS

#### 1.3.1 Objetivo Geral

O principal objetivo do trabalho consistiu na caracterização dos sedimentos de fundo e da água superficial do rio Murucupi, em termos de suas propriedades químicas e físico-químicas, a fim de avaliar a contribuição natural das litologias que ocorreram na bacia de drenagem, bem como a contribuição antrópica relacionada com o desenvolvimento urbano e industrial.

#### 1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Analisar os parâmetros físicos, físico-químicos (temperatura, turbidez, cor, sólidos totais, pH), e químicos (oxigênio dissolvido e metais) das águas do rio Murucupi, estabelecendo comparações com as águas Classe 2 segundo a Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA);
- b) Avaliar a distribuição dos metais pesados Al, Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, Ti e Zn nos sedimentos; verificando possível contaminação via urbana e industrial; e
- c) Aplicar métodos de análise de agrupamento (Cluster) para demonstrar as possíveis interrelações entre os parâmetros ambientais estudados nas matrizes estudadas.

### 1.4 ÁREA DE ESTUDO

#### 1.4.1 Localização

O município de Barcarena possui uma área de aproximadamente 1316,2 km<sup>2</sup> e está localizado na Região Metropolitana de Belém, microrregião de Belém, distante 12 km em linha reta do município de Belém (Capital do Estado do Pará), no fuso horário UTC-3 e altitude de 15 metros. O deslocamento para o município é de fácil acesso através de transporte fluvial, atravessando o rio Guamá na confluência com a baía do Guajará, ou terrestre, através da Alça Viária que interliga as rodovias BR-316 e PA-150. A sede municipal tem as seguintes coordenadas geográficas: 01° 30' 24" de latitude Sul e 48° 37' 12" de longitude a Oeste de Greenwich.

### 1.4.2 Localização do rio Murucupi

A área de estudo encontra-se delimitada pelas coordenadas geográficas 01°29'36.3" a 01°31'26.4" S e 48°40'03.7" a 48°41'21.2" W. A figura 1, representa o mapa da área em estudo.



**Figura 1:** Mapa da área de estudo, rio Murucupi, Barcarena - Pará.  
Fonte: Google Earth, 2009.

O rio Murucupi nasce dentro da área de preservação ambiental localizada entre a Vila dos Cabanos e o empreendimento industrial de beneficiamento de bauxita, no município de Barcarena, Estado do Pará. As nascentes (olhos d'água) do rio Murucupi localizam-se a menos de 50 metros da bacia de resíduos (lama vermelha) desse processo industrial. No seu curso natural o rio Murucupi atravessa a área de proteção ambiental e na seqüência passa pelos fundos de um Clube e atravessa o conglomerado urbano denominado Vila dos Cabanos. Após o conglomerado urbano o rio Murucupi desemboca cerca de oito quilômetros depois na Drenagem denominada Furo do Arrozal, afluente direto do rio Pará. Na sua extensão também são observadas, mesmo que esporadicamente, algumas comunidades ribeirinhas que utilizam o rio Murucupi para atividades como a pesca de subsistência. Na sua trajetória, observa-se que o rio Murucupi apresenta em quase toda sua extensão matas ciliares bastante preservadas apesar de serem observados em alguns pontos lançamento de esgotos. O rio Murucupi é influenciado em quase a sua totalidade pelo regime de marés do rio Pará.

No ano de 2003 dois fenômenos foram observados no rio Murucupi, o primeiro deles que resultou na mortandade de peixes, sem identificação naquele momento de uma causa aparente (SANTOS *et al.*, 2003), e o segundo decorrente do transbordamento de lama vermelha nas nascentes do rio Murucupi (BRABO *et al.*, 2003) que culminou com a mudança total da coloração de suas águas passando da característica barrenta para vermelho e também ocasionando mortandade de peixes.

## **2 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS**

### **2.1 GEOMORFOLOGIA**

O Município apresenta níveis topográficos pouco elevados, sobretudo nas ilhas sujeitas, em parte, a inundações. Na porção continental, a topografia é um pouco mais elevada, especialmente na sede, cuja altitude é de 14 metros.

A geologia do Município é pouco variável, construída, como em toda a microrregião, por sedimentos do Terciário (Formação Barreiras) e do Quaternário. Os primeiros estão presentes, sobretudo, na porção continental do Município, enquanto trechos Quaternários estão nas margens dos rios, constituindo a porção insular do Município, onde predominam sobre a sedimentação da Formação Barreiras.

O relevo reflete a geologia, estando presentes áreas de várzeas, terraços e tabuleiros, que constituem, regionalmente, um setor da unidade morfoestrutural, Planalto Rebaixado da Amazônia (Baixo Amazonas).

As unidades geomorfológicas estão assim distribuídas como:

- 1 - Terrenos sedimentares do Quaternário, onde se destacam as superfícies de pediplanos aplainadas sustentadas por concreções de arenitos e argilitos ferruginizados, e as superfícies compreendidas pelos antigos terraços fluviais formados pelos sedimentos dessecados pela erosão;
- 2 - Terraços fluviais inundáveis, típicos das zonas de baixadas e que estão sujeitas às inundações periódicas provenientes da maré lançante e das chuvas;
- 3 - Planícies flúvio-marinhas que compreendem as margens, praias e rios formados pelos sedimentos recentes.

O principal acidente hidrográfico de Barcarena é a Baía de Marajó que, em sua maior abertura para nordeste, compõe, com outras contribuições hídricas, o "Golfão Marajoara". Além desses dois elementos alguns furos separam a porção continental da porção insular do Município, entre os quais o furo do Arrozal, que separa a Ilha de Carnapijó e recebe o rio Barcarena e o rio Itaporanga, nasce ao sul do Município.

O rio, o furo e a baía Carnapijó cortam o Município de sudeste para noroeste. É importante pela navegabilidade como coletor da drenagem da região. Outro rio de expressão na área é o Moju, cuja foz limita com o município de Acará. O sudoeste, o rio Arienga limita com Abaetetuba e, a sudeste, o limite com Moju é feito através do Igarapé Cabresto.

## 2.2 CARACTERÍSTICAS CLIMÁTICAS DE BARCARENA

O Clima de Barcarena faz parte do clima quente equatorial úmido sendo, na classificação de Köppen, do tipo Am. A temperatura média anual é de 27° C, com amplitude térmica mínima. A precipitação é elevada com totais oscilando entre 1.500 e 3.000 mm anuais, sendo este último o elemento meteorológico que mais define o clima. Diferencia-se um período chuvoso (dezembro a maio) e outro seco ou menos chuvoso (junho a novembro), sendo o mês de março o de maior precipitação, enquanto que novembro é o que apresenta um menor volume de chuvas (PINHEIRO, 1987). Quanto aos ventos, predominam os do quadrante leste, de origem atlântica (MENEZES, 1999).

As alterações climáticas resultantes do processo de urbanização são um efeito que tem como causa o rápido e desordenado crescimento populacional típico dos grandes centros urbanos. Com isso, as áreas ocupadas têm as suas coberturas naturais modificadas por diversos tipos de construções e solos pavimentados, tendo como conseqüências imediatas o aumento de temperatura causado por alterações no balanço hídrico, na circulação do ar e na taxa de evaporação, gerando assim um clima urbano específico (PINHEIRO, 1987).

### 2.3 VEGETAÇÃO

A cobertura vegetal primitiva de Floresta Densa dos baixos platôs Pará/Maranhão foi quase totalmente substituída pela ação dos desmatamentos para o plantio de espécies agrícolas de subsistência, dando ensejo nas áreas em que possui à regeneração florestal com diferentes estágios de desenvolvimento da Floresta Secundária.

Ao longo das margens dos rios e igarapés, preponderam as Florestas Ciliares e de várzeas nos trechos sob influência de inundações, ocorrendo, também, o mangue e a siriúba, margeando os grandes rios e as Ilhas do Município.

### **3 METAIS PESADOS E SUA DINÂMICA DE DISTRIBUIÇÃO NO SEDIMENTO E NA ÁGUA**

#### **3.1 DEFINIÇÕES E FONTES DE METAIS**

Metais são definidos como sendo elementos que sob determinadas condições apresentam tendência em existir como cátions comportando-se assim como ácidos de Lewis. Formam complexos metálicos com uma gama de ligantes, sendo estes orgânicos e/ou inorgânicos, tornando-se, por sua vez, espécies biologicamente ativas (PHIPPS, 1981).

Em estudos ambientais outras denominações são atribuídas aos metais como:

Metais-traço são os encontrados em baixas concentrações em algumas fontes específicas como plantas, águas subterrâneas, etc;

Metais biodisponíveis são encontrados na forma em que serão facilmente assimilados pelos organismos vivos;

Metais tóxicos, embora todos os metais sejam tóxicos, o grau de toxicidade varia de metal para metal, de organismo para organismo, em função de suas concentrações;

Metais pesados, termo usado para metais com número atômico superior a 20 e densidade  $> 5 \text{ g/cm}^3$  e com capacidade de combinar-se com substâncias orgânicas e inorgânicas;

Metais essenciais são aqueles que são requeridos para completar o ciclo de vida de organismos vivos, e sem os quais surgem sintomas específicos de deficiência.

Na crosta terrestre, os metais-traço ocorrem como constituintes naturais e figuram como componentes dos solos, águas naturais e organismos vivos. Segundo observação de Lepp (1981), alguns dos elementos-traço têm demonstrado a sua essencialidade, tendo em vista suas funções nos organismos vivos, enquanto outros interagem de maneira tóxica com os mesmos.

Metal pesado não implica necessariamente em metal tóxico, pois muitos deles são considerados nutrientes indispensáveis às plantas e seres vivos, desde que encontrados em baixas concentrações. Como exemplo de íons considerados essenciais ao bom funcionamento dos organismos tem-se ferro, cobalto, molibdênio,

cobre e zinco, que são de vital importância para o homem. Atuando nos processos enzimáticos, podem ser citados o cobre e o zinco. Porém a sua ingestão acima dos limites de tolerância é considerada tóxica.

Dessa forma, alguns metais e seus compostos são considerados essenciais para os seres vivos, outros são inertes, por não apresentarem poder cumulativo, e há ainda os que são considerados tóxicos (CASSARETT; DOULL, 1995).

### 3.2 METAIS EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, lagos ou no fundo dos oceanos ao longo dos anos. Processos biogeoquímicos, tais como reações de precipitação e transformações biológicas, controlam o acúmulo e a redistribuição de espécies como fitoplâncton, algas e peixes na biota aquática, caracterizando o sedimento como uma parte integrante do sistema natural (HUTCHINSON *et al.*, 1943).

Já há algum tempo, os mecanismos naturais de formação dos sedimentos vêm sendo intensamente alterados pela ação do homem. A erosão do solo causada pela construção civil, bem como lançamento direto dos efluentes industriais e domésticos municipais, propiciam um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados (FORSTNER *et al.*, 1983; MOZETO, 1996).

Os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante no esquema de poluição nos sistemas dos rios por metais pesados. Eles refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Mais do que isso, os sedimentos agem como carregadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos na água, em decorrência de mudanças nas condições ambientais tais como: pH; potencial redox ou presenças de quelantes orgânicos. As propriedades de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto

ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação. (FORSTNER *et al.*, 1983; MOZETO, 1996).

Os crescentes processos de industrialização e urbanização têm tornado cada vez mais alarmante a questão de contaminação do ambiente por metais, os quais têm contribuído de forma significativa para a poluição do ar, da água e do solo, transformando-se numa nova e perigosa classe de contaminantes, uma vez que a intervenção humana resulta na deposição de elevados níveis de chumbo, cádmio, mercúrio, zinco, entre outros, de igual relevância em ambientes aquáticos. Vários processos industriais contribuem para o aporte desses contaminantes nos ecossistemas.

Reconhecidamente, tem-se um grupo de treze metais considerados como perigosos em potencial, tanto à saúde humana como à biota aquática. Entre os que estão incluídos pelas agências de controle ambiental incluem-se: antimônio, arsênio, cádmio, cromo, berílio, chumbo, níquel, selênio, prata, tálio, zinco, mercúrio e cobre.

Outra fonte de metais que merece destaque consiste nos despejos de origem domésticas os quais apresentam níveis elevados de metais como chumbo, cobre, cádmio e zinco (FÖRSTNER; WITTMANN, 1983).

Os metais, em depósitos de sedimentos recentes, geralmente são divididos em duas categorias de acordo com a sua origem predominante: litogênico e antropológico, ou seja, referida simplesmente como geoquímica e os oriundos de atividades humanas, respectivamente.

Metais como Zircônio, Rubídio e Estrôncio são derivados de material de rochas de processos temporais naturais, constituindo o primeiro grupo. O segundo grupo é formado por metais que aparecem principalmente como resultados de atividades antropogênicas, incluindo entre outros, o alumínio, cromo, cobalto, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo. Em ambientes aquáticos, se distinguem quatro compartimentos abióticos: sedimentos de fundo, material em suspensão, águas intersticiais e águas superficiais.

Entre o material em suspensão e os metais em solução ocorrem os processos de adsorção/desorção e co-precipitação. Já o material em suspensão e os sedimentos estão inter-relacionado por sedimentação e por processos de erosão. Por sua vez, os processos de difusão, consolidação e bioturvação podem influenciar as concentrações de metais nas águas superficiais (SALOMONS; FORSTNER, 1984).

A introdução dos metais nos sedimentos via ambiente aquático pode ocorrer por dois mecanismos:

Ligação ou adsorção com ligantes orgânicos e/ou inorgânicos, formando complexos com metais e precipitando juntamente com os sedimentos;

Reação de compostos orgânicos com íons metálicos, permanecendo em solução até que sejam adsorvidos pelo material em suspensão que precipitará.

Entre as substâncias que chegam até os sistemas aquáticos, os metais, principalmente os pesados, quando em concentrações acima dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental, devem ser vistos com maior preocupação, especialmente por serem espécies não degradáveis, que permanecem por um longo período nesse ambiente, vindo a atingir toda a cadeia trófica.

Para os ambientes aquáticos os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanho, forma e composição química distintos. São produtos da fragmentação de rochas ou material de origem biológica, formando um substrato não consolidado, e tendo como composição:

- a) Fase sólida inorgânica, resultante de processo de fragmentação de rochas e grãos de minerais, resultado de erosão terrestre;
- b) Água intersticial, que preenche os espaços entre as partículas; biodisponibilidade dos poluentes; e
- c) Materiais antrópicos, entre os quais se incluem as substâncias químicas.

A deposição desses materiais é decorrente de processos biogeoquímicos, tais como reações de precipitação e transformações biológicas. No decorrer do tempo, os mecanismos naturais de formação dos sedimentos vêm sendo intensamente alterados pela ação antrópica, como a erosão do solo resultante de construção civil e o lançamento de efluentes domésticos e industriais que propiciam uma dinâmica de sedimentação diferente à encontrada em ambientes naturais que não sofrem perturbações (FORSTNER; WITTMANN, 1983).

Os sedimentos de fundo têm desempenhado um papel importante na detecção da poluição por metais pesados, pois servem para determinar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Isto se deve ao fato dos sedimentos serem carreadores e possíveis fontes de poluição, pois os metais pesados não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos na água, em função de mudanças nas condições

ambientais como pH ou presença de quelantes orgânicos (FORSTNER; WITTMANN, 1983).

Em locais onde a coluna d'água apresenta pouca profundidade, a taxa de intercâmbio de espécies solúveis pode até dobrar pela ação dos ventos, provocando uma ressuspensão dos sedimentos.

O significativo papel que os sedimentos têm desempenhado nos ecossistemas aquáticos é relevante, pois além de constituir *habitat* para muitos organismos aquáticos, servem como fonte de depósito de material orgânico e inorgânico. A maioria da decomposição de material tanto de natureza autóctone como alóctone se verifica nos sedimentos.

### 3.3 ESSENCIALIDADE E TOXICIDADE DE ALGUNS METAIS

Os elementos conhecidos coletivamente como metais são aqueles cujo peso específico é aproximadamente igual ou maior que 5, definindo-se peso específico como razão entre a densidade do metal e a densidade da água a 4°C (LAPEDDES, 1974). Isso inclui a maioria dos metais de transição e alguns dos metais dos grupos 2, 13, 14, 15 e 16 da tabela periódica dos elementos.

Os não-metais são do grupo 14 ao 17 da tabela periódica. Os metalóides At, As, B, Ge, Sb, Si e Te apresentam algumas características tanto de metais como de não-metais. Exceto os gases nobres (grupo 18), todos os demais elementos, inclusive os lantanídeos e os actinídeos, são metais.

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, tais como: chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio e urânio. São também incluídos alguns outros ao anteriormente citados, como elementos biologicamente essenciais, em baixas concentrações, como cobalto, cobre, manganês, selênio e zinco (RUSSEL, 1994).

Os elementos que possuem densidade maior que 5 e massa atômica maior que 40 são classificados como metal pesados (exceto Ti e Se), sendo caracterizados em três classes diferentes:

- Decorrência natural (Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh e Ru);
- Insolúveis ou associados (Cr, Hf, Mn, Nb, Ta, Ti, V, W e Zr);

- Associados ao enxofre (Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ge, Hg, In, Mo, Ni, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Te e Tl).

Metal pesado não implica necessariamente em “metal tóxico”. Muitos deles são considerados nutrientes indispensáveis as plantas e seres vivos, desde que em baixas concentrações. Vários íons metálicos são essenciais ao bom funcionamento dos organismos vivos, e outros como sódio, cálcio, potássio, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre e zinco tem importância fundamental para o homem.

O cobre e o zinco, por exemplo, compõem o sistema doador de elétrons nos complexos enzimáticos, entretanto, a ingestão de concentração além de necessária ao bom funcionamento do organismo é considerada tóxica.

Estudos relativos à toxicidade dos metais pesados indicam que, em baixas concentrações, podem ocorrer situações que levam a deficiência nutricional. Toda via, a suplementação adequada resulta em ótimas condições para o organismo, ao passo que o excesso resulta em efeitos tóxicos ou, até mesmos letais.

Dessa forma, alguns metais em seus compostos são considerados essenciais para os organismos vivos, outros são inertes (uma vez que não se acumulam no corpo) e, ainda há os que são considerados tóxicos.

A presença de metais no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortandade de peixes e comunidades betônica, perifítica, planctônica, nectônica e seres fotossintetizantes.

Nos solos, os metais pesados podem ser retidos por diferentes mecanismos, principalmente quando os solos são ricos em matéria orgânica e com pH maior que 7 reduzindo a lixiviação dos mesmos e conseqüente entrada nos corpos d'água. Neste ambiente, reduzem a fertilidade e o desenvolvimento das plantas (LACERDA *et al*,1998; JARDIM, 1998 ).

Sua introdução no organismo humano via cadeia alimentar, pode provocar inúmeras doenças, em decorrência do efeito acumulativo, podendo causar até a morte (CHAPMAN *et al.*, 1998).

- **Alumínio**

O alumínio, pertencente do grupo 13, é nitidamente metálico, sendo o terceiro metal em abundância da crosta terrestre. A maior parte do alumínio ocorre como aluminossilicatos tais como: argilas, micas e feldspatos. Embora o alumínio seja

um dos mais abundante da crosta terrestre (aproximadamente 8% do peso) ele não se apresenta de maneira pura e sim como um importante constituinte de muitos minerais, como bauxita, mica, feldspato, criolita. O mineral de alumínio mais abundante é a bauxita, uma mistura de alumínio hidratado ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) com um teor de 50 a 70% de Al. As principais impurezas são: a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o óxido de ferro( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (CONSTANTINO *et al.*, 2002). Uma substância não cristalina que antigamente era considerada um mineral, é na realidade algo parecido com argila e sua cor varia do branco (quando contém muito silício e pouco ferro) à tons fortes de marrom ou vermelho (com alto teor de óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Para a produção de alumínio, utiliza-se apenas a bauxita vermelha devido ao seu baixo teor de silício(5%).

O processo de beneficiamento da bauxita, também denominado de processo Bayer, gera resíduos ricos em ferro, alumínio e soda caustica ( $\text{NaOH}$ ), entre outra substâncias. Os hidróxidos e óxidos de ferro são as principais substâncias que conferem a coloração avermelhada aos resíduos denominados de lama vermelha (SAMPAIO, *et al.*, 2005).

A bauxita é uma substância não cristalina que antigamente era considerada um mineral, é na realidade algo parecido com argila e sua cor varia do branco (quando contém muito silício e pouco ferro) à tons fortes de marrom ou vermelho (com alto teor de óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Para a produção de alumínio, utilizamos apenas a bauxita vermelha devido ao seu baixo teor de silício (5%). Pesquisas feitas na Canadá e na Austrália indicam que o consumo de água potável com mais de 100  $\mu\text{g/L}$  de alumínio – nível comum em águas potáveis purificadas com alume – pode causar danos neurológicos, como perda de memória e, talvez, um pequeno aumento na incidência da doença de Alzheimer (BAIRD, 2002).

- **Cádmio**

O cádmio é um elemento que faz parte do grupo 12. O estado de oxidação natural do cádmio é  $\text{cd}^{2+}$ . Possui coloração azulada e é dúctil. Apresenta covalência moderada e alta afinidade pelos grupos sulfetos, o que leva a um aumento de sua solubilidade em lipídios, sua bioacumulação e toxicidade.

O cádmio no organismo pode substituir o Zn em reações, desativando certos complexos enzimáticos.

Este metal ocupa o 67<sup>o</sup> lugar em abundância na crosta terrestre devido sua posição na serie eletroquímica, é deslocado da solução de  $ZnSO_4$  e  $CdSO_4$  pela adição do zinco metálico.

No ambiente aquático, O cádmio é oxifílico e sulfofílico. Muitos tipos de matéria orgânica, como açúcares, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos, hidroxílicos de natureza aromática e alifática, complexam o referido metal. Nas águas aturais o cádmio é encontrado principalmente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão. A sua adsorção ao sedimento aumenta com o pH e a partir de um pH maior ou igual a 7 praticamente todo metal á adsorvido.

O cádmio é usado principalmente como proteção contra corrosão (galvanoplastia) para cobrir metais em porcas e parafusos. Encontra também aplicação na produção de ligas, fusíveis solda rápida, pilhas recarregáveis, varas de regulagem para reatores atômicos, fotômetros, pigmentos, entre outros.

Em condições naturais é encontrado em quantidade mínima em ambientes aquáticos, mas pode ser introduzido por contato com recipientes ou canalizações onde esteja presente. Em geral, encontra-se como contaminante do zinco em galvanoplastia. Estima-se que 40 a 60% do Cd produzido é utilizados na galvanoplastia, na indústria automobilística e na construção de baterias. Como sulfeto de cádmio é utilizado como pigmento amarelo em tintas e vidros (LEE, 1991).

O pH afeta diretamente a dinâmica do Cd no solo e sedimento. A elevação do pH provoca aumento de cargas negativas da superfície dos minerais, aumentando a afinidade pelo íon metálico. Em solos com cargas negativas, com altos teores de matéria orgânica ou óxidos de Fe, a concentração de Cd na solução do solo pode ser reduzida. A competição com outros íons metálicos tais como  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$  e  $Pb^{2+}$ , pode inibir a adsorção de Cd (GARCIA; PAGE, 1978).

- **Cobre**

O cobre ocupa o 26<sup>o</sup> lugar em abundância na crosta terrestre. Na natureza ocorre com os minérios cuprita ( $CuO$ ), piritita ( $FeSCuS$ ) e malaquita ( $Cu_2CO_3(OH)$ ). Assim, os mais importantes minérios de cobre são os óxidos, sulfetos e carbonatos. O cobre pertence à terceira série do grupo dos metais de transição, podendo ser encontrado nos estados de oxidação +1, +2, +3.

No sedimento o cobre é adsorvido rapidamente e este processo depende do tipo de sedimento, do pH, dos cátions presentes, bem como da presença de ligantes e dos óxidos de manganês e ferro. O cobre pode ser acumulado em fitoplâncton, moluscos e peixes, é tóxico para ostras a partir de 0,1 mg/L Cu e letal quando superior a 3,0 mg/L Cu. A toxicidade do cobre para a vida aquática depende de fatores como componentes orgânicos e alcalinidade. O cobre é tanto mais tóxico quanto menor for a alcalinidade.

A principal fonte de ingestão de cobre, pelos seres humanos, são os alimentos. Uma dieta normal pode incluir aproximadamente 20.000 µg diárias de cobre sem causar sintomas, pois os efeitos fisiológicos sensíveis ocorre quando a ingestão de cobre excede a 100.000 µg Cu/dia, acarretando irritação do trato intestinal, vômitos e náusea.

O uso preponderante do cobre é na indústria elétrica e de automóveis, e no revestimento de chapas metálicas. Frequentemente este metal é utilizado em ligas com outros metais, resultando o latão (67% de cobre e 33 % de zinco) e o bronze (liga de cobre e estanho), por exemplo (Mahan, 1995).

O cobre em ambiente aquático pode ser encontrado sob 03 formas: particulada, coloidal e solúvel. Na fase dissolvida, pode existir tanto o cobre livre como complexado com ligante orgânico e inorgânico (MOORE; RAMAMOORTY, 1984). No sedimento o cobre é fortemente sorvido, resultando dessa forma altos níveis residuais. A média de sorção varia com o tipo de argila/sedimento, pH, competição de cátions e presença de ligantes e óxidos de Fe e Mn (NRIAGU; COKER, 1987). Sulfetos metálicos insolúveis podem, neste caso, ser formados quando traços de íon  $\text{SH}^-$  estiverem presentes nas águas intersticiais dos sedimentos, o que reduziria a mobilidade do cobre significativamente (MOORE, RAMAMOORTY 1984).

Na forma de cloreto, o cobre é poluente de despejos indústrias de galvanoplastia, tintas indelévels, impressões fotográficas e inseticidas. Na forma de sulfato é poluente da indústria de curtimento, tintura, pigmentos (BRAILE, CAVALCANTI, 1993).

- **Cromo**

O cromo é o 7º elemento mais abundante na terra e o 21º presente nas rochas das camadas mais superficiais da crosta. O cromo é extraordinariamente

resistente à temperatura ordinária e o principal minério de cromo é a cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ). O cromo é um metal lustroso, branco e rígido, do grupo 6. Na sua forma ( $\text{Cr}^{6+}$ ) existe somente como óxido ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). O ( $\text{Cr}^{6+}$ ) e o cromo pentavalente ( $\text{Cr}^{5+}$ ) são formas intermediárias entre  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{2+}$ , mas se oxidam muito rapidamente. O cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) é mais inerte, porém no estado de oxidação +6 é o mais tóxico (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

O cromo é considerado essencial para alguns organismos vivos. No corpo humano há cerca de 6 mg, distribuídos em diversos tecidos.

No ambiente encontra-se como sal trivalente, fracamente solúvel em água, sendo considerado de baixa toxicidade. A absorção do sal cromo (III) pelo trato gastrointestinal é baixa em seres humanos, variando de 0,5% a 1,0 %.

A forma mais tóxica ( $\text{Cr}^{6+}$ ) é mais prontamente absorvida pelas células vivas. Os demais mamíferos podem tolerar doses acima de 200 vezes o total da capacidade em peso do corpo humano sem apresentar efeito tóxico. Sua concentração diminui com o tempo de permanência, sendo a urina sua principal via excretora.

Os efeitos agudos à exposição ao cromo incluem a corrosão do trato gastrointestinal e necrose dos rins, enquanto que exposição crônica via inalação de compostos de Cr (VI), podem resultar em úlceras na pele, orifícios no septo nasal, dermatites e aumento da sensibilidade na pele.

O cromo é usado na metalurgia como elemento preventivo da corrosão. A cromagem é utilizada na fabricação de aço inoxidável; como material refratário, como corante de tecidos e é um oxidante no processo de obtenção de sacarina, na purificação de óleo e gordura, e o catalisador na produção de metanol, em colas, tintas e gel (CANTO, 1997).

Segundo Moore e Ramamoorthy (1984), o cromo no estado hexavalente é reduzido pelo  $\text{Fe}^{2+}$  e sulfetos dissolvidos. Enquanto, o  $\text{Cr}^{3+}$  é oxidado rapidamente por uma grande quantidade de  $\text{MnO}_2$  e lentamente pelo oxigênio em condições aproximadas das águas naturais. Os íons  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$  são estáveis em soluções com pH entre 8,0 e 9,5 (HEM, 1970). Em intervalo de pH menor que 8,0 e maior que 7,0, o cromo permanece na forma de sulfato e hidróxido, complexado na forma de hidroxissulfato hidratado de cromo. Em soluções ácidas, o cromo é reduzido a  $\text{Cr}^{3+}$  que automaticamente adquire as formas complexadas. Segundo Ossanai (1980), as únicas formas tóxicas apresentadas pelo cromo são os cromatos e dicromatos, entre

os compostos dele derivados. Os sais de cromo hexavalente são largamente usados nas operações de piquelagem e cromagem de metais, corantes, cerâmica, papel, etc (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

- **Chumbo**

O chumbo é um elemento do grupo 14, e suas formas estáveis são  $Pb^{2+}$  e  $Pb^{+4}$ . Ocorre na crosta terrestre em uma concentração aproximada de 16 mg/Kg em vários minerais, sendo que a mais importante da galena ( $PbS$ ), mas ocorre também como anglesita ( $PbSO_4$ ) e gerusita ( $PbCO_3$ ) (OHLWEILER, 1972).

O chumbo é conhecido pela humanidade a mais de 5000 anos, e sua toxicidade já foi relatada por estudiosos gregos e árabes. A intoxicação por Pb ocorria primeiramente entre a nobreza romana em decorrência de uso de vasilhames de chumbo para o tempero dos alimentos e armazenagem dos vinhos. Goya e outros pintores sofreram de problemas de saúde devido de decorrentes da inalação e ingestão acidental o chumbo presente nas tintas (HAMMOND *et al.*, 1986).

Em ambientes aquáticos, com o pH acima de 6, ocorre formação  $Pb(OH)_2$ . No sedimento, a adsorção de Pb ocorre principalmente devido ao seu conteúdo orgânico e ao tamanho das partículas.

Em casos de poluição extrema, o chumbo se acumula nos peixes e em outros organismos (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

Os efeitos do chumbo à saúde humana ocorrem pelos fatos dos alimentos conterem chumbo por contaminação dos pesticidas. O chumbo decorre do fato quando ingerido em quantidades acima do limite considerado “normal”, pode ser muito prejudiciais à saúde e até mesmo letal, pelo fato de ser acumulativo.

Do ponto de vista de toxicidade crônica ao homem, a administração cotidiana de 1 mg Pb é suficiente para determinar a intoxicação por chumbo (FATMA, 1981).

Uma vez absorvido, o chumbo passa a corrente sanguínea e mais de 95 % fica ligado aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade e redução do tempo de vida das células.

O chumbo possui grande afinidade por ossos, bioacumulando-se com o tempo de exposição. A quantidade máxima que o homem pode suportar em seu organismo normalmente é estimada em 165 mg. Todavia, já foi detectado, em

trabalhadores sujeitos a exposição contínua, a quantidade de 566 mg. A meia-vida desse metal, no organismo humano, varia de dias a anos e sua excreção é feita principalmente por via urinária.

A intoxicação nos adultos manifesta-se por anemia, irritação excessiva, constipação, cegueira noturna, cólicas e excesso de urina. Os sintomas em crianças incluem irritabilidade, perda de apetite, vômitos ocasionais, dor abdominal intermitente e constipação. Níveis maiores que 0,8 mg/L no sangue foram considerados como sendo uma evidência de intoxicação. Contudo, investigações feitas em trabalhadores mostraram que alguns possuíam concentrações acima de 1,5 mg/L no sangue.

Para a Organização Mundial de Saúde (OMS) a dose semanal máxima tolerada por um adulto é de 3 mg.

O chumbo é usado na fabricação de baterias, munição, como antidetonante na gasolina, na preservação de madeira, em tintas, secantes para tintas, brinquedos, canos, indústria petrolífera, em óleos lubrificantes, entre outros (MAHAN, 1995).

O chumbo em ambientes aquáticos pode ter sua entrada atribuída à contribuição atmosférica (EDINGTON; ROBBINS, 1976). Deste modo, somente pequenas concentrações atingem diretamente o sistema aquático. As entradas atmosféricas atingem o solo e as águas superficiais pela deposição a seco ou pela chuva, através da precipitação ou escoamento superficial.

O chumbo pode encontrar-se dividido nas fases aquosa e sólida e estas contribuições podem ser afetadas por uma variedade de fatores, entre os quais podem ser citados: composição da partícula, textura, característica orgânicas e inorgânicas do sedimento, temperatura, pH do meio e competição iônica.

O chumbo solúvel na água pode causar uma toxidez aguda para os organismos. Pode permanecer em suspensão ou ser fixado nos sedimentos. O modo como esse metal pode permanecer em suspensão pode ser governado por processos tais como: precipitação das fases minerais, adsorção e complexação com a matéria orgânica (AGEMIAN, CHAU, 1977).

As características geoquímicas do Pb em alguns casos, assemelham-se ao grupo dos metais alcalinos, o que determina sua habilidade em deslocar Ba, Sr e Ca de sítios de sorção em minerais. Por isso, o Pb é considerado um dos metais pesados menos móveis, acumulando-se naturalmente em ambientes superficiais. O Pb associa-se principalmente a minerais de argilas, oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn, além da matéria orgânica (KABATA; PENDIAS, 2000). Em sedimentos, as fontes de

chumbo com valores mais significativos tem sido a mineração de metais e rejeitos de esgotos (MOORE; RAMAMOORTY, 1984).

Os compostos inorgânicos do Pb estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo tintas, plásticos, baterias, ligas metálicas e inseticidas (KIENKIS, 1990), em tintas de impressão, embalagens, peças de cerâmicas, entre outras (DUARTE, 1977). É poluente de despejos das indústrias de fósforo, pigmentos, impressoras, tinturarias, baterias e fabricação de outros sais de chumbo (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

- **Níquel**

O níquel pertence ao grupo 10 e é um metal razoavelmente duro com um fraco brilho amarelado, em parte devido à camada de oxido auto-protetora. É maleável e dúctil, possuindo ainda boa condutividade térmica e elétrica. Seus estados de oxidação variam de -1 a +4, mas o estado natural aparece como +2 (MAHAN,1995).

O níquel está classificado como ácido forte e fraco em relação aos seus doadores de elétrons. Isto reflete-se em sua abundância na crosta terrestre, associado a carbonatos, óxidos, silicatos, ferro, mercúrio, arsenatos sulfetos e teluriatos. O níquel tem papel fundamental o metabolismo bioquímico e, se presente em excesso, pode apresentar efeitos carcinogênicos (MOORE *et al.*, 1984; ALLOWAY,1993).

No ambiente aquático, a toxicidade pelo níquel indica tolerâncias que variam amplamente e são influenciados por vários fatores, entre eles, o pH e o efeito sinérgico. Segundo o CETESB (1986), a toxicidade crônica para peixes varia de 380 a 730 µg/L Ni, sendo que, em concentrações de 0,51 µg/L Ni, pode causar danos a uma serie de vegetais, como tomate e frutas cítricas.

Segundo a USEPA, (1998), não há registro de efeitos à saúde do homem quando exposto a concentrações de níquel superiores ao limite máximo aceitável, por curto espaço de tempo. No entanto, quando a exposição ocorre por longo tempo, com concentrações acima do limite recomendado, provoca perda de peso, comprometimento do coração e fígado e irritação de pele.

Sua utilização concentra-se na produção de aço inoxidável por ser altamente resistente a corrosão. Também é usado no refino do petróleo em fertilizantes. O  $Ni^{2+}$  forma complexos estáveis com ligantes orgânicos e inorgânicos.

O Níquel pode entrar no ambiente aquoso através de descargas industriais e é fortemente adsorvido pelos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (HEM, 1970). O níquel forma complexos estáveis com vários ligantes orgânicos. Sob condições anaeróbicas os sulfetos controlam sua solubilidade. O níquel pode ser usado em fitas magnéticas, corante de tintas, plásticos acrílicos, moedas, baterias recarregáveis entre outros fins. É poluente oriundo de despejos de indústria de galvanoplastia, tinta invisível, e outros (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

- **Ferro**

O ferro é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, pertence ao grupo 8 e seus compostos são encontrados em todos os corpos d'água, mesmo que em concentrações reduzidas. A geoquímica do ferro é muito complexa no ambiente terrestre, e é fortemente determinada pela diversidade de seus estados de oxidação (RUSSEL, 1994). O comportamento do ferro está intimamente ligado ao ciclo do carbono, oxigênio e enxofre.

Os óxidos de ferro mais importantes são:  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  e cada um deles é oxidado ou reduzido com certa facilidade para outras formas.

Em pH abaixo de 7,5 e baixas concentrações de  $O_2$ , ocorre a redução do  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$ . A forma reduzida do ferro torna-se solúvel principalmente sob a forma de bicarbonato, ou como íons  $Fe^{3+}$  em equilíbrio com o  $Fe(OH)_3$ , após oxidação (ESTEVES, 1988).

Nos seres humanos, a distribuição de ferro é regulada por um mecanismo complexo para manter a homeostase. O mecanismo homeostático limitante para absorção de ferro envolve a oxidação de  $Fe^{2+}$  para  $Fe^{3+}$  na mucosa da região gastrointestinal.

O excesso de exposição ou ingestão de ferro na forma de pó pode causar algumas consequências drástica à saúde do homem, dentre as quais aparecem a irritação da parede gastrointestinal, os problemas cardiovasculares e respiratórios (câncer de pulmão) e a diabetes mellitus.

Na indústria, o ferro que sai da fornalha contém impurezas de enxofre, de fósforo e silício, além de 4% de carbono seja retirada pela queima. As outras impurezas são separadas como óxido na granga (MAHAN, 1995).

O ferro tem um comportamento similar ao manganês. É precipitado quando no estado de oxidação  $\text{Fe}^{3+}$ , dando origem aos óxidos amorfos e hidratados, com dominância para a goetita. Segundo Förstner e Wittman (1983) o ferro é considerado moderadamente móvel como  $\text{Fe}^{2+}$ , pouco móvel como  $\text{Fe}^{3+}$  e para um pH acima de 3, irá precipitar como oxi-hidróxidos. Nos sedimentos, ocorre na forma ferrosa em polissulfetos (pirita e marcassita), carbonatos (siderita e na magnesita) e oxi-hidróxidos (HEM, 1970).

Na presença de oxigênio dissolvido e pH neutro ou levemente alcalino o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado para a forma insolúvel  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{H}_2\text{O})_x$ , (FORSTNER; WITTMANN, 1983).

Segundo Fernandes (1987), o  $\text{Fe}^{3+}$  ao ser reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$  em sedimentos de características redutoras migra da água intersticial para o meio aquático e, se as condições redutoras permanecerem, ele continua no meio; caso contrário, volta a oxidar-se. Para Thomas (1987), o sedimento em ambiente aquático é considerado não poluído para ferro se os valores se encontram abaixo de 17000 mg/kg e altamente poluído para valores acima de 25000 mg/kg

- **Manganês**

O manganês também está entre os elementos mais abundantes da crosta terrestre, Grupo 7. É importante por ser um metal cujo ponto de fusão e de ebulição são elevados, por ter considerável reatividade química.

O manganês reage de maneira semelhante ao ferro, precipitando como  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnS}$  e  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  e solubiliza-se como  $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ . A diferença é que o  $\text{MnS}$  não é tão solúvel quanto o  $\text{FeS}$  (ESTEVES, 1988). Os íons de manganês raramente são encontrados na água em concentrações superiores a 1 mg/L Mn.

A faixa de tolerância humana varia de 1,5 a 1000 mg/L Mn, e assim, o manganês não é considerado como problema na água doce. Para a saúde humana, a ingestão de manganês em grandes doses pode causar doenças hepáticas, mas não há registro desse tipo de ocorrência nos Estados Unidos (USEPA, 1976).

O manganês, assim como o ferro, quando presente em águas de abastecimento não tem efeitos fisiológicos prejudiciais. Contudo, a partir de determinada concentração, produz manchas em louças e roupas.

O manganês é usado principalmente como aditivo no aço sendo utilizado em ligas metálicas, pilhas e baterias secas, em fertilizantes (micronutrientes), em compostos orgânicos para secagem de tintas e reagentes químicos.

O Manganês apresenta-se de forma semelhante ao ferro em soluções com baixo potencial de oxi-redução e baixo pH. Os dois são estáveis na forma de íons bivalentes (KRAUSKOPF, 1972). Os íons de manganês no sistema aquático podem ter sua origem a partir de água superficial. Nas águas subterrâneas ocorre na forma de  $Mn^{2+}$ . Porém, em águas superficiais na presença de oxigênio dissolvido e pH neutro o  $Mn^{2+}$  é oxidado a  $MnO_x$  (FORSTNER; WITTMANN, 1983). Segundo Fernandes (1992), o  $Mn^{4+}$  ao ser reduzido a  $Mn^{2+}$  em sedimentos de características redutora migra da água intersticial para o meio aquático. Se as condições encontradas no ambiente forem redutoras ele permanece, caso contrário, voltam a oxidar-se precipitando na camada superior do sedimento ou então permanece em solução associado a partículas, principalmente nas frações correspondentes aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn (FORSTNER; WITTMANN, 1983; GIBBS; KONWAR, 1986).

Segundo Araújo (1999), esse metal quando fixado por oxi-hidróxido de Fe e Mn pode sofrer uma desestabilização quando reações redox estão envolvidas. Esse processo favorece sua liberação para a coluna de água e conseqüentemente para a biota associada.

- **Sódio**

O sódio foi isolado em 1790 pelo químico inglês Humphry Davy. Extremamente reativo, o sódio não ocorre naturalmente no estado elementar. Entre os seus compostos naturais são particularmente importantes o cloreto, nitrato, carbonato e sulfato. O cloreto de sódio é uma das substâncias mais abundantes na natureza, encontrando-se principalmente nos mares e lagos. O cloreto de sódio é extraído diretamente das salinas por evaporação da água do mar. Como sal-gema, o cloreto é encontrado em jazidas que ocupam vastas superfícies. O sódio no estado elementar é obtido, atualmente, pela eletrólise do cloreto de sódio fundido (método de

Downs). É o método mais eficaz e menos dispendioso até o momento. Com água, o sódio reage fortemente, produzindo o hidróxido (NaOH).

O cloreto de sódio é largamente utilizado na alimentação, além de servir para conservar carnes, para se obter misturas refrigerantes e para a preparação de outros sais de sódio. O nitrato é usado como fertilizante, no tratamento de minérios de níquel, na preparação de vidros e como integrante de misturas explosivas.

Sob a forma de vapor, o sódio é usado nas lâmpadas que iluminam os túneis e ruas. É também utilizado no interior de válvulas de admissão de combustíveis e nos cilindros de combustão dos aviões, impedindo que, durante a combustão, as válvulas fiquem submetidas a temperaturas muito elevadas, o que provocaria o desgaste excessivo. O hidróxido de sódio também é conhecido como soda cáustica e é largamente utilizado na fabricação de sabões e na refinação do petróleo e de um grande número de óleos vegetais, na indústria do papel e na regeneração da borracha velha.

O sódio é um elemento químico quase sempre presente nas águas subterrâneas. Sua principal fonte de minerais são os feldspatos plagioclásios que são pouco resistentes aos processos intempéricos, principalmente os químicos. Os sais formados nestes processos são muito solúveis. Nas águas subterrâneas, o teor de sódio varia entre 0,1 e 100 mg/L, sendo que há um enriquecimento gradativo deste metal a partir das zonas de recarga. A quantidade de sódio presente na água é um elemento limitante de seu uso na agricultura. Em aquíferos litorâneos, a presença de sódio na água poderá estar relacionada à intrusão da água do mar. Segundo a OMS, o valor máximo recomendável de sódio na água potável é 200 mg/L.

- **Zinco**

O Zinco faz parte do grupo 12 e tem a habilidade de formar complexos com a amônia, aminas e cianetos. O zinco de origem industrial, tanto urbano como agrícola, é encontrado usualmente na natureza na forma de sulfetos ou associados ao sulfeto de outros metais, principalmente Cd, Cu, Fe e Pb (RUSSEL, 1994).

Sendo um ácido intermediário entre forte e fraco, o zinco forma complexo com bases fortes (Oxigênio) e base fracas (Enxofre). O zinco hidrolisa em pH de 7,5 e forma  $Zn(OH)_2$  em pH 8,0. No sedimento está principalmente associado aos óxidos de

ferro e manganês. Em pH baixo (6,5) complexa com a matéria orgânica e com os minerais em suspensão.

São conhecidos os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes e certos tipos de algas. Contudo, são escassas as experiências com outros organismos aquáticos. No ambiente aquático, a toxicidade do zinco é modificada por fatores ambientais como dureza, oxigênio dissolvido e temperatura (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

A faixa de concentração consideradas crônicas para os peixes varia entre 26 a 1368  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de Zn, causando alterações fisiológicas e morfológicas, como enfraquecimento generalizado, atingindo a maioria dos órgãos, e as brânquias que retardando o crescimento e a maturidade.

Para o homem, o zinco funciona como um elemento essencial e necessário ao metabolismo, acumulando-se no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático e no líquido seminal. Seu conteúdo nos tecidos varia de 10 a 200  $\text{mg}/\text{L}$  de Zn. Uma criança na idade pré – escolar necessita de uma dose diária de 0,3  $\text{mg}/\text{kg}$  de Zn. Sua deficiência provoca o retardo no crescimento.

O zinco é utilizado na metalurgia (fundição e refinação), na produção de óxido de zinco, produtos químicos, remédios, inseticidas, tintas, cerâmicas, cosméticos, fertilizantes e em industriais gráficas (MAHAN, 1995).

Zinco é um metal que possui semelhança com metais de transição na sua capacidade de formação de complexos, quando ligado à amônia, haleto e cianetos (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984). Segundo esses autores ele também pode formar complexos tanto com base fortes como fracas, na sua condição intermediária entre aceptores fracos e fortes, quando interage quimicamente com ligantes.

O teor de Zn depende de fatores como pH e conteúdo de matéria orgânica. (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984).

As principais fontes poluentes de Zn nos solos são atividades de mineração, uso agrícola de lodo de esgoto, resíduos agroquímicos, tais como fertilizantes. O zinco é considerado poluente oriundo do despejo da indústria de papel e tinturas (BRAILE; CAVALVANTI, 1993).

- **Titânio**

O titânio foi descoberto em 1795, por M. Klaproth. Encontra-se principalmente em minerais sob a forma de Anatasio ( $\text{TiO}_2$ ), Ilemenita ( $\text{FeTiO}_3$ ),

Perowskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), Titanita ( $\text{CaTi}(\text{OSiO}_4)$ ). Pouco reativo em temperatura normal, o titânio aquecido sofre a ação dos não-metais, dando compostos estáveis, duros e refratários, como o nitreto ( $\text{TiN}$ ), o carbeto ( $\text{TiC}$ ) e os boretos ( $\text{TiB}$  e  $\text{TiB}_2$ ). O titânio dissolve-se unicamente no ácido fluorídrico, com o qual forma complexos de flúor. O estado de oxidação mais estável do titânio é +4, embora existam compostos no qual sua valência é +2 ou +3. Um composto muito importante é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), obtido pela reação do tetracloreto de titânio com água, formando uma enorme quantidade de fumaça branca ( $\text{HCl}$  e  $\text{TiO}_2$  finamente divididos), servindo à chamada cortina de fumaça.

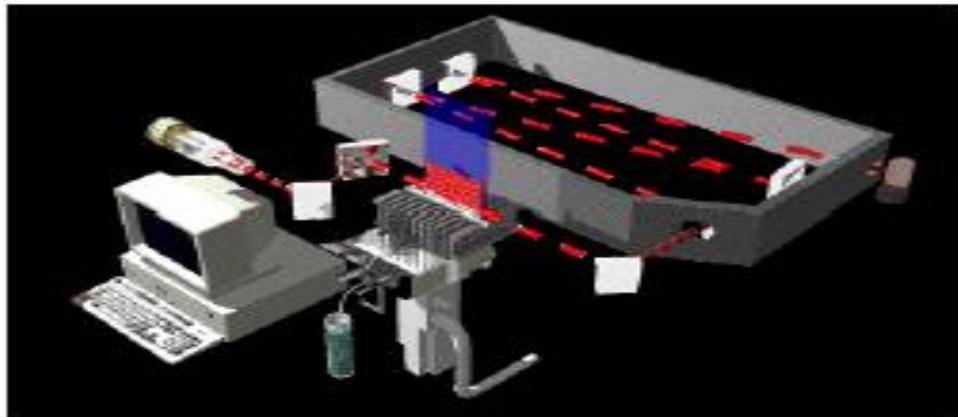
O titânio forma boas ligas com outros metais, como alumínio, cromo, ferro, manganês, molibdênio, zircônio, silício, estanho e vanádio, sendo leves e resistentes, excelentes para a aeronáutica. Também é um importante componente em aços especiais, suportando temperaturas abaixo de  $-190^\circ \text{C}$ , onde a maioria dos metais é muito frágil. O dióxido de titânio é usado ainda em pastas e cremes dentais, como abrasivo. (BRAGA; CAIRO; FERREIRA, 2007)

## 4 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS (SEDIMENTO E ÁGUA)

### 4.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma das principais técnicas empregadas na determinação de metais. O emprego de AAS é amplamente divulgado a mais de 50 anos. Devido o seu uso relativamente simplificado, esta técnica tornou-se popular.

Vale ressaltar que a técnica é baseada na medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, que passa através de uma cela contendo átomos gasosos no estado fundamental, conforme se verifica na figura 2. (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998; WELZ; SPERLING, 1999).



**Figura 2:** Desenho esquemático de um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica pode ser empregada na determinação quantitativa de muitos elementos (metais e semi-metais) em uma ampla variedade de amostras alimentícias, biológicas, botânicas, ambientais, geológicas, entre outras. O processo de produção de átomos gasosos no estado fundamental, denominado atomização, é obtido via chama ou via eletrotérmica. Este último processo pode empregar tubo de grafite, filamento de tungstênio, entre outros (BUTCHER; SNEDDON, 1998).

## 4.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é a mais utilizada para análises elementares em níveis de  $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Esta técnica é rápida e considerada razoavelmente sensível. Avanços tecnológicos na área dos microcomputadores têm favorecido a produção de instrumentos de FAAS totalmente automatizados e capazes de determinar vários elementos traços em diversas amostras (Figura 2).

O problema apresentado no uso de FAAS é a sua sensibilidade relativamente pobre. Entretanto, um sistema on-line de pré-concentração de troca iônica, com fator de enriquecimento de 30, tem sido desenvolvido para uso com análises por fluxo de injeção (FIA-FAAS) na determinação de vários elementos traços em matrizes ambientais e biológicas (ALAEJOS; ROMERO, 1995).

## 4.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS)

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), seja em forno de grafite (GFAAS) (Figura 3) como em filamento de tungstênio (TCAAS), é mais apropriada quando a quantidade de amostra é limitada ou os elementos de interesse estiverem presentes nas amostras em níveis de concentrações de  $\text{pg. g}^{-1}$  ou  $\text{ng g}^{-1}$

Embora GFAAS seja amplamente utilizada para determinação de elementos em baixas concentrações, seja ela, ambientais e/ou biológicas, os resultados tem sido algumas vezes conflitantes devido a interferências da matriz. As perdas significantes por volatilização podem ocorrer durante a etapa de atomização, a não ser que se promovam modificações químicas na matriz. Para eliminar o efeito matriz algumas vezes podem ser utilizados procedimentos de extração com solventes orgânicos. Todos esses métodos são altamente reprodutivos e viáveis para uso em sistemas analíticos automatizados (TSALEV, 1983).

### 4.3.1 Correção de Background

Embora GFAAS seja mais sensível que FAAS, o método sofre perdas significantes ocasionadas pelo efeito matriz, as quais não seriam importantes com a

técnica de chama. Esse problema pode ser diminuído pelo emprego de correção de background, no qual se incorpora ao sistema usualmente uma lâmpada na região do UV. A lâmpada utilizada para a correção é a lâmpada de arco de deutério de elevada intensidade e é usada como fonte contínua para a maioria dos equipamentos de AA. É importante para o sucesso da correção de fundo que a intensidade esteja combinada exatamente com a intensidade da lâmpada de catodo oco em uma ampla faixa de elementos e de comprimento de onda.



**Figura 3:** Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS)

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

A amostra líquida é transportada como um aerossol em um plasma de argônio em 6000-8000 K, os elementos são atomizados e as radio-frequências acopladas com plasma induzido produzem espectros de emissão específicos de cada elemento. Esses espectros dispersam-se para um espectrômetro reticular e as intensidades das linhas de emissão são determinadas. A técnica é proveitosa para análises multielementares e aplicável para todas as matrizes (Figura 4). Interferências físicas podem ser causadas por mudanças na viscosidade e tensão superficial bem como por altas concentrações de ácidos (maior que 10% em volume) ou altas concentrações de sólidos dissolvidos (maior que 1500 mg/L). Estes fenômenos são controlados pelo uso de padrão interno ou por diluição. Interferências químicas

incluem a formação de substâncias moleculares, efeitos de ionização ou pelo efeito de vaporização do soluto. Porém, estes não são significativos e devem ser minimizados pela otimização das condições de operação, uso de amostras tamponadas, pelo emparelhamento de matrizes e o uso de padrões de calibração interna. Um volume de amostra entre 5 a 10 mL é necessário para cada análise. (GARCIA *et al.*, 1989; KLAUE; BRUM, 1999; RASMUSSEN, ANDERSEN, 2002).



**Figura 4:** Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado induzido (ICP OES)

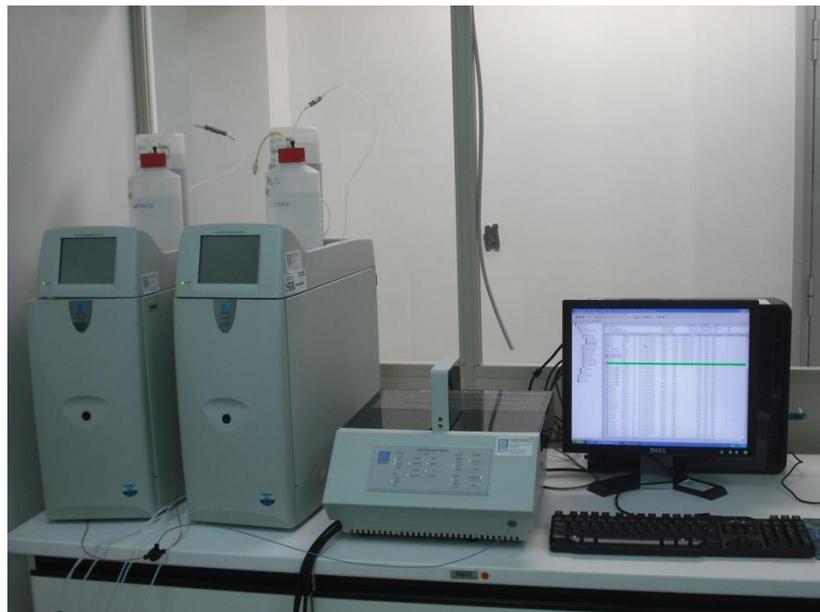
#### 4.5 CROMATOGRAFIA DE ÍONS (IC)

O termo “cromatografia” é usado para indicar um número de técnicas de separação físico-químicas baseada na distribuição dos solutos entre uma fase móvel e uma estacionária. A classificação de vários tipos de cromatografia é baseada na natureza dessas duas fases envolvidas. A cromatografia de íons fundamenta-se no fenômeno de troca iônica, associada a detecção condutométrica e supressão química. A amostra é bombeada através de uma coluna de troca iônica, passando por um sistema supressor auto-regenerante, até atingir o detector de condutividade. A coluna separadora é empacotada com um trocador aniônico de baixa capacidade (para sistema aniônico) ou um trocador catiônico de baixa capacidade (para sistema catiônico). A separação dos íons baseia-se na afinidade destes com os pontos de

troca da resina e com o eluente. A função do sistema supressor é reduzir o sinal de fundo do eluente e converter os ânions (ou cátions) da amostra na forma de seus ácidos (ou hidróxidos) correspondentes, tornando-os espécies mais condutivas, para posterior medida em uma célula de condutividade. Os íons são identificados por comparação dos seus tempos de retenção com os de padrões conhecidos. A quantificação é feita por medida da área do pico comparada com a área de um padrão de concentração conhecida.

A aplicabilidade da técnica de Cromatografia de Íons é diversificada, pois, é uma técnica que exige pouco ou nenhum preparo, na maioria das vezes basta filtrar e/ou diluir a amostra em água e injetá-la diretamente no cromatógrafo (Figura 5). (HANSEM *et al.*, 1979; MOSKO, 1984; HOOVER; YAGER, 1984; LEE; HAAK, 1988; PIRES, 1989; FRANKENBERGER *et al.*, 1990; CERK *et al.*, 1993; NGUYEN, 1996; CLEMENT; YANG, 1995; NOVIC *et al.*, 1997).

Mou (1991) demonstrou em seu trabalho a aplicação da cromatografia de íons na área atmosférica, e em água potável, efluente industrial e solo, comprovando com seu estudo a versatilidade da técnica e sua precisão nas análises.



**Figura 5:** Cromatógrafo de íons (IC)

## 5 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é a área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para resolução de problemas químicos. A análise estatística multivariada é uma ferramenta essencial que ajuda a avaliar os resultados, organizar, interpretar e analisar um grande número de dados, como informações sobre as principais tendências da variabilidade das observações: concentração dos diversos metais, localidade da amostragem e sazonalidade. Esse método reduz a complexidade do problema em questão, sem acarretar numa perda relevante de informação, ao mesmo tempo em que evidencia as relações entre as variáveis constituintes da base de dados. (FERREIRA *et al*, 1999)

- **Análise Estatística - Metodologia**

No pré-tratamento dos dados, utilizou-se a quantificação dos metais e dos parâmetros físico-químicos, presentes nas amostras de água superficial e sedimentos de fundo do Rio Murucupi. A análise dos dados foi executada com auxílio do software de computador Meet Minitab Release 15 para Windows, Revised Printing, inc. 2007, Impresso na USA (MINITAB, 2007).

- **Análise de Correlação**

A análise de correlação fornece um número que resume o grau de relacionamento entre duas variáveis (CHARLET, 2005). A análise de correlação dedica-se a inferências estatísticas das medidas de associação linear que se seguem:

- **Coeficiente de correlação simples:** mede a “força” ou “grau” de relacionamento linear entre duas variáveis”

- **Coeficiente de correlação múltiplo:** mede a “força” ou “grau” de relacionamento entre uma variável dependente e um conjunto de outras variáveis.

As técnicas de análise de correlação e regressão estão intimamente ligadas. Com o objetivo de se estudar possíveis relações entre os teores dos metais e os parâmetros físico-químicos, foram calculadas as correlações de Pearson, de acordo com (ZAR, 1996), a um nível de significância  $p < 0,05$ , verificando a existência de uma possível relação linear entre dois dos valores quantitativos através do coeficiente  $r$ .

- **Cálculo**

O coeficiente de correlação de Pearson calcula-se segundo a seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sqrt{\text{var}(X) \cdot \text{var}(Y)}}$$

onde  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e  $y_1, y_2, \dots, y_n$  são os valores medidos de ambas as variáveis. Para além disso

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{e} \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n y_i$$

; são as médias aritméticas de ambas as variáveis.

A análise correlacional indica a relação entre 2 variáveis lineares e os valores sempre serão entre +1 e -1. O sinal indica a direção se a correlação é positiva ou negativa, o tamanho da variável indica a força da correlação.

- **Análises de Componentes Principais (PCA)**

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica estatística multivariada e a ideia central é reduzir a dimensionalidade de um grupo de dados presentes em um número menor de variáveis inter-relacionadas, retendo grande parte da informação presente no grupo de dados. Isto é realizado por transformação do grupo de dados original para o novo grupo de variáveis (KOWALSKI; BENDER, 1972), chamado componentes principais (PCs), as quais não são correlacionadas entre si e são ordenados de maneira que a primeira PC retém a maior variação presente em toda variáveis originais. Três aspectos gerais são realizados em análises de PCA:

- (i) O grupo original das variáveis são reduzidos para um grupo menor que avalia a maior variância no grupo de dados;
- (ii) PCA procura os dados para distinção qualitativa e quantitativa em situações onde o número de dados avaliados é completamente amplo;
- (iii) PCA pode ser usado para teste de hipóteses sobre discriminação qualitativa e quantitativa no grupo de dados. (LINDON; HOLMES; NICHOLSON, 2001)

- **Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA)**

A técnica de Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA) calcula a distância entre as amostras num grupo de dados e representa essa informação como um gráfico bidimensional chamado de dendograma. O HCA é usado para examinar grupos de dados esperados e não esperados, incluindo a presença de altos valores. Sendo, um informativo conjunto com o método PCA para mostrar a similaridade dos referidos dados em diferentes formas. (LINDON; HOLMES; NICHOLSON, 2001. SHARAF; ILLMAN; KOWALSKI, 1986.)

## 6 PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 6.1.1 Coleta de Sedimentos de fundo

Os sedimentos de fundo foram coletados sob condição de baixa maré, vazante, em pontos definidos ao longo do rio Murucupi, separados entre si por uma distância de aproximadamente 600 metros. Como ponto inicial, foi considerado a ponte de concreto da Vila dos cabanos sobre esse rio. O último ponto de amostragem foi estabelecido na confluência do rio com o furo do Arrozal. Os procedimentos de coleta seguiram as recomendações de Baisch, Mirlean e Lima (2003), onde material foi coletado com o auxílio de dragas de Van veen. O material coletado é identificado e armazenado em sacos plásticos para serem tratados posteriormente. Os pontos amostrados em um total de 8 cobriram uma extensão de aproximadamente 4200 metros e estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Descrição e localização dos pontos de coleta ao longo do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

PONTO	LATITUDE	LONGITUDE
MUR - 01	W 48°41'21.2"	S 1°31'26.4"
MUR - 02	W 48°40'58.2"	S 1°31'14.4"
MUR - 03	W 48°40'42.6"	S 1°30'57.3"
MUR -04	W 48°40'22.0"	S 1°30'45.6"
MUR -05	W 48°40'03.9"	S 1°30'34.7"
MUR -06	W 48°40'20.9"	S 1°30'12.2"
MUR -07	W 48°40'05.8"	S 1°29'51.1"
MUR -08	W 48°40'03.7"	S 1°29'36.3"

O período de amostragem estendeu-se entre os meses de novembro de 2008, a abril de 2009, totalizando 32 amostras de sedimentos.

#### 6.1.2 Coleta de Água

Os procedimentos de coleta seguiram as recomendações de Cunha e Machado (2003). As amostras de água foram coletadas em frascos de polietileno previamente descontaminados com HNO<sub>3</sub> 1,4 mol/L e em seguida lavados com água destilada e deionizada. Foram selecionados 8 pontos, os mesmos utilizados na

amostragem de sedimento. A amostragem foi realizada entre os meses de novembro de 2008 e abril 2009 em períodos de enchente e vazante. Foram coletadas 64 amostras de água em duplicatas.

## 6.2 PREPARO DE AMOSTRAS

### 6.2.1 Amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos passaram por um tratamento prévio que compreendeu as seguintes etapas:

- a) Secagem em estufa a temperatura de 50 °C para eliminação da umidade. Dependendo das características mineralógicas das amostras muitas necessitaram de tempo variado de secagem. As amostras de aspecto lamoso (de maior teor de argila+silte) levaram cinco dias enquanto que as de aspecto arenoso, três dias para secagem completa;
- b) Desagregação em gral de ágata, pois após secagem as amostras apresentaram-se muito heterogêneas;
- c) Uma porção da amostra sofreu peneiramento a fim de se obter material com uma granulometria de 270 mesh, para ser submetido à análise química;
- d) Quarteamento, sendo separada para as análises químicas, e outras armazenadas para contra-provas.

### 6.2.2 Amostras de água

As amostras coletadas foram filtradas a vácuo utilizando-se filtro de acetato celulose de 0,45 µm de porosidade e 22 mm de diâmetro. Os filtrados foram recolhidos em kitassatos de 500 mL e posteriormente acidificados com HNO<sub>3</sub> até pH ≤ 2, segundo recomendações da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 1988). Geralmente, os metais em amostras de águas naturais estão em estados instáveis, e a acidificação é feita para evitar fenômenos de hidrólise, adsorção e precipitação.

## 6.3 MINERALIZAÇÃO

### 6.3.1 Procedimento analítico para digestão das amostras de sedimento

O processo de digestão das amostras de sedimento, envolveu a decomposição de 250 mg de amostra, com uma mistura composta por 2 mL de água régia e deixada em repouso (*overnight*), após 12 horas foi adicionado 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A digestão foi efetuada em tubos de borossilicato colocados em bloco de digestão à uma temperatura de 150 °C por 2 h. Após resfriamento, a mistura resultante nos tubos foi transferida quantitativamente para frascos graduados com volume de 15 mL, sendo o volume ajustado para 10 mL e os compostos silicatados não digeridos separados após centrifugação (3 min, 2.000 rpm). O precipitado foi dissolvido em temperatura ambiente, adicionando-se 1 mL de HF concentrado, e, após dissolução, foram adicionados 500 mg de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para complexação dos fluoretos remanescentes. A mistura resultante foi acrescentada ao sobrenadante recolhido anteriormente (fase líquida do digerido), e o volume foi ajustado para 15 mL com água deionizada, filtrado quantitativamente para balão volumétrico de 25 mL.

## 6.4 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

### 6.4.1 Análises físico-químicas

As análises dos parâmetros físico-químicos que ocorreram por ocasião das coletas foram: pH, Condutividade Elétrica, Temperatura e Sólidos Totais Dissolvidos (STD). Essas determinações foram realizadas em campo, logo após os procedimentos de cada coleta, utilizando o equipamento HI9828 da HANNA®, previamente calibrado antes da sua utilização.

Nas análises de Cor verdadeira e Turbidez os métodos analíticos empregados para a determinação dos parâmetros analisados obedeceram aos procedimentos e recomendações descritas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 1998) ou Procedures Manual HACH Espectrophotometer DR-4000.

## 6.5 DETERMINAÇÕES DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS (SEDIMENTO DE FUNDO E ÁGUA SUPERFICIAL)

No sedimento de fundo os metais alumínio (Al), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), sódio (Na), níquel (Ni), chumbo (Pb), titânio (Ti) e zinco (Zn) foram analisados no Laboratório de Toxicologia por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP OES), modelo Vista- MPX CCD simultâneo (Varian, Mulgrave, Austrália), configuração axial e equipado com um sistema de amostragem automático (SPS - 5). O controle das condições operacionais do ICP OES foi realizada com o software ICPExpert Vista. Já em água superficial os metais cádmio, chumbo e sódio foram analisados por outras técnicas de análise. As condições operacionais do equipamento assim como o limite de detecção estão descritas na tabela 2.

**Tabela 2:** Condições Instrumentais de análise (ICP OES).

Parâmetros	Condições Instrumentais
Radio Frecuencia do Gerador	40 MHz
Potência da RF	1.0 kW
Vazão do gas do plasma	15.0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gas auxiliar	1.5 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gas de Nebulização	0.7 L min <sup>-1</sup>
Vazão do bombeamento da amostra	0.9 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador	Concêntrico
Camara de Nebulização	Ciclônica
Elemento / Comprimento de Onda(nm)	Al (I) / 396.192 Cr (II) / 267.716 Cu (I) / 327.395 Fe (II) / 238.204 Mn (II) / 257.610 Ni (II) / 231.604 Ti (II) / 336.122 Zn (I) / 213.857

Nota: I: Linha atômica; II: Linha Ionica

Um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), modelo SpectrAA 220Z (Varian, Mulgrave, Austrália), equipado com amostrador automático e corretor de fundo Efeito Zeeman foi usado para determinação de cádmio

(Cd) e chumbo (Pb), as condições instrumentais do equipamento estão descritas na tabela 3.

**Tabela 3:** Condições Instrumentais de análise (GFAAS).

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (s) (rampa, patamar)</b>	<b>Gás purga (L min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Leitura</b>
1	85	5, 40	3,0	Não
2	130	10, 3	3,0	Não
3	300	5,2	3,0	Não
4	1800	1.3, 0	0	Sim
5	1800	1,2	3,0	Não

Para determinação de sódio (Na), as amostras foram analisadas por cromatografia de íons. As seguintes condições analíticas foram empregadas: colunas de guarda IONPAC CG12A e CS12A (2X250 mm), fluxo de 0,3 mL/min, loop de injeção de 25 µL e gradiente de ácido metanossulfônico variando de 10 mM a 60 mM de 0 a 15 min, com 5 min de reequilíbrio. No sistema o forno de coluna ficou a 35 °C, assegurando a reprodutibilidade dos tempos de retenção e da resposta de condutividade em função da temperatura. A detecção foi feita por condutividade com supressão de membrana auto-regenerativa por eletrólise tanto para cátions, com a cela a temperatura de 30 °C. O background de cátions foi menor que 0,15 uS.

As amostras de água superficial foram analisadas em triplicatas onde os resultados foram validados através da utilização de materiais de referencia rastreados pelo NIST (USA). Na tabela 4 estão os valores encontrados nas amostras certificadas, bem como seu valor da amostra de referencia certificado.

**Tabela 4:** Valor de referencia certificado (SRM - 1643e – Trace Elements in Water)

<b>Elemento</b>	<b>N</b>	<b>Max.</b>	<b>Min.</b>	<b>Média</b>	<b>Valor de Referencia</b>
<b>Al</b>	10	142,5	134,2	139	141,8 ± 8,6
<b>Cd</b>	10	6,98	6,32	6,65	6,568 ± 0,073
<b>Cr</b>	10	21,54	19,25	20,68	20,4 ± 0,24
<b>Cu</b>	10	23,65	21,54	22,58	22,76 ± 0,31
<b>Fe</b>	10	101,54	98,21	99,24	98,1 ± 1,4
<b>Mn</b>	10	39,62	37,43	38,58	38,97 ± 0,45
<b>Ni</b>	10	64,33	60,56	62,25	62,41 ± 0,69
<b>Pb</b>	10	19,86	18,43	19,35	19,63 ± 0,21
<b>Zn</b>	10	79,76	76,13	77,32	78,5 ± 2,2

As amostras de sedimento de fundo foram analisadas em triplicatas onde os resultados foram validados através da utilização de materiais de referência rastreados pelo NIST (USA). Na tabela 5 estão os valores encontrados nas amostras certificadas, bem como seu valor da amostra de referência certificado.

**Tabela 5:** Valor de referência certificado (SRM - 2710 – Montana Soil)

<b>Elemento</b>	<b>N</b>	<b>Max.</b>	<b>Min.</b>	<b>Média</b>	<b>Valor de Referência</b>
<b>Al</b>	10	25878	22334	24225,3	12000 - 26000
<b>Cd</b>	10	32,64	12,84	20,856	13 - 26
<b>Cr</b>	10	24,5	15,87	20,243	15 - 23
<b>Cu</b>	10	3331	2022	2413	2400 - 3400
<b>Fe</b>	10	34415	24407	29460	22000 - 32000
<b>Mn</b>	10	7854	5261	7072	6200 - 9000
<b>Na</b>	10	743	543	638,3	490 - 620
<b>Ni</b>	10	17,34	10,42	12,954	8,8 - 15
<b>Pb</b>	10	5877	3673	4902	4300 - 7000
<b>Ti</b>	10	1102	838,9	985	920 - 1100
<b>Zn</b>	10	7754	4373	6165	5200 - 6900

## 6.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os resultados obtidos foram explorados estatisticamente utilizando-se a técnica de Análise de Agrupamento (*Cluster Analysis*) e a de Análise Multivariada de Correlação, que ordenaram os pontos segundo o grau de correlação destes com os eixos gerados na análise e pesquisaram as eventuais relações de causa-efeito. A regressão múltipla foi aplicada objetivando determinar as tendências e confeccionar novos modelos conceituais. Para tanto foram utilizados os recursos gráficos e matemáticos. A análise dos dados foi executada com auxílio do software de computador Meet Minitab Release 15 para Windows, Revised Printing, inc. 2007, Impresso na USA.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 CONCENTRAÇÃO DOS METAIS NOS SEDIMENTOS

Para uma melhor discussão dos resultados obtidos neste trabalho, os valores encontrados nas amostras de sedimento foram comparados com as concentrações totais de metais (Tabela 6) presentes nos folhelhos<sup>1</sup> descritas por Turekian e Wedepohl (1961).

**Tabela 6:** Valores de referência de alguns metais em folhelhos em mg/kg.

METAIS	TEORES DE BASE
Al	80000
Cu	45
Ni	68
Zn	95
Mn	850
Cr	90
Cd	0,3
Fe	46700
Pb	20
Ti	5000
Na	10000

Fonte: Turekian e Wedepohl (1961)

Estas concentrações são tomadas como média mundial, sendo estes valores (Tabela 7) considerados como referência em trabalhos com enfoque geoquímico e mesmo de monitoramento (FÖRSTNER; SALOMONS, 1980).

---

<sup>1</sup> Folhelhos são rochas que possuem grãos de tamanho argila

**Tabela 7:** Parâmetros para avaliação do grau de poluição dos sedimentos de acordo com a concentração total de metais (mg/kg)

Metal	Não poluídos	Moderamente poluído	Altamente poluído
Ni	<20	20-50	>50
Cu	<25	25-50	>50
Fe	<17000	17000-25000	>25000
Mn	<300	300-500	>500
Cr	<25	25-70	>70
Pb	90	90-200	>200
Zn	90	90-200	>200
Cd	-	-	6
Al	-	-	-
Na	-	-	-
Ti	-	-	-

Fonte: Thomas (1987)

As concentrações dos metais estudados foram também comparadas com outros critérios de qualidade dos sedimentos, definido pelo índice -1 de Clarke, que podem ou não afetar a manutenção da vida aquática na bacia estudada. Esses critérios podem ser visualizados na tabela 8.

**Tabela 8:** Valores do índice -1 Clarke para as concentrações de metais (mg/kg) em sedimentos.

Elemento	Índice de Clarke	Elemento	Índice de Clarke
Al	83600	Na	22700
Cd	0,16	Ni	99
Cr	122	Pb	13
Cu	68	Ti	6320
Fe	62200	Zn	76
Mn	1060		

Fonte: Ronov e Yaroshesvsky (1972), Bowen (1979), Fortescue *apud* Licht (2001)

## 7.2. ÍNDICE DE GEOACUMULAÇÃO (Igeo)

Neste trabalho o Índice de geoacumulação (Igeo) foi também utilizado para avaliar possíveis contaminações por metais. Silvério *et al* (2006) destacam que a partição dos elementos metálicos entre a água (fase dissolvida) e as partículas dos sedimentos favorece estas últimas, sendo este efeito mais evidente quanto mais fina a fração granulométrica, havendo assim acumulação de espécies químicas na superfície dessas partículas, fenômeno denominado de geoacumulação.

Diversos autores, dentre os quais Cardoso (2000), Moreira (2002), Silva *et al* (2002) e Soares *et al.* (2004), utilizam o índice de Geoacumulação (Igeo) definido por Muller (1979) apud Soares *et al* (2004), para avaliar a intensidade de contaminação do sedimento. Este índice estabelece uma razão entre as concentrações dos metais contidos nos sedimentos locais e um valor referencial de base tomado como padrão (Turekian e Wedephol, 1961), equivalente a valores médios globais, sendo calculado pela expressão:

$$Igeo = \log_2 Cn / (1,5 \times Cb)$$

Onde:

Cn = Concentração encontrada do elemento na fração

Cb = Concentração media padrão de background

1,5 = Fator de correção do background.

Os valores são classificados em 7 níveis ascendentes de contaminação em intervalos que variam de 0 a 6 (Tabela 9), onde o nível mais alto corresponde a um enriquecimento de 100% em relação ao valor Padrão de background.

**Tabela 9:** Classificação do Igeo.

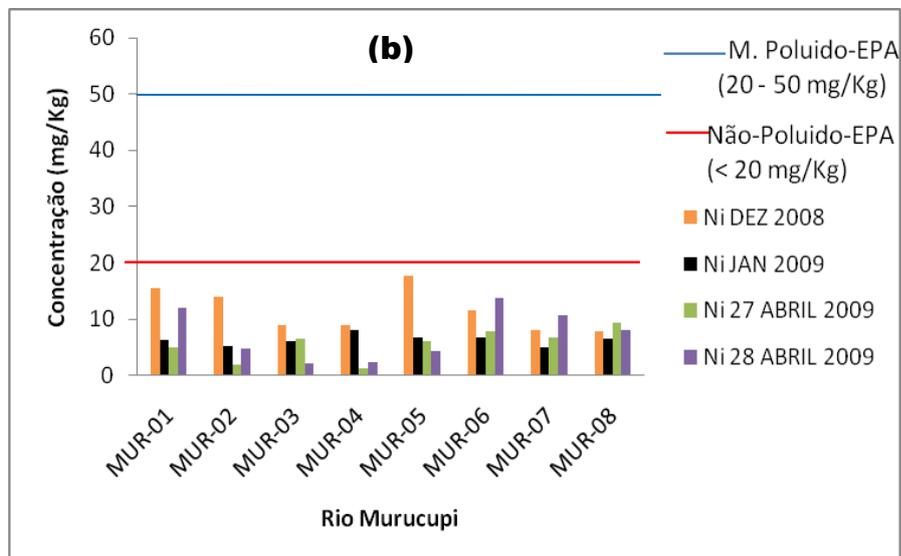
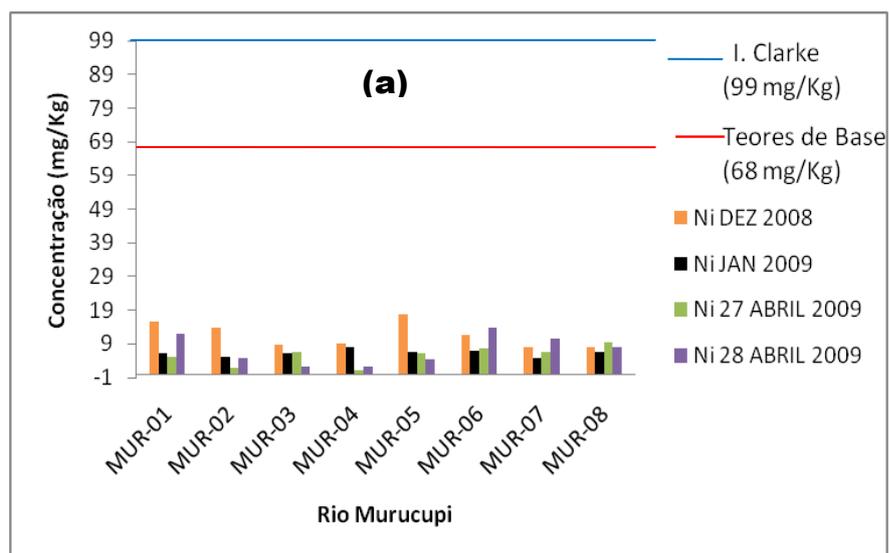
INTENSIDADE DE POLUIÇÃO	Igeo	CLASSE
Muito Fortemente Poluído	> 5	6
Forte a muito fortemente poluído	4 – 5	5
Fortemente Poluído	3 – 4	4
Moderado a fortemente poluído	2 – 3	3
Moderadamente poluído	1 – 2	2
Pouco a moderadamente poluído	0 - 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

Fonte: Muller (1979) apud Soares *et al* (2004).

As concentrações para os metais encontradas neste trabalho levaram em consideração a sazonalidade, ou seja, o início do período chuvoso (Dezembro de 2008 e Janeiro de 2009) e o final do período chuvoso (abril de 2009) sempre usando o período vazante da maré e a abertura total das amostras. Os valores obtidos para cada elemento estudado neste trabalho serão discutidos posteriormente.

- **Níquel**

As variações para níquel obtidas nas amostras de sedimento do rio Murucupi são apresentadas nas figuras 6 (a e b).



**Figuras (6a e 6b):** Concentrações de níquel (mg/kg) em amostras de sedimento coletadas no rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

O níquel apresentou em dezembro de 2008 concentração máxima de 17,66 mg/kg (MUR 05) e mínima de 7,87 mg/kg (MUR 08) e tendo média de 11,56 mg/kg. Em janeiro de 2009, a concentração máxima observada foi de 8,01 mg/kg (MUR 04) e mínima de 4,90 mg/kg (MUR 07) e média de 6,31 mg/kg.

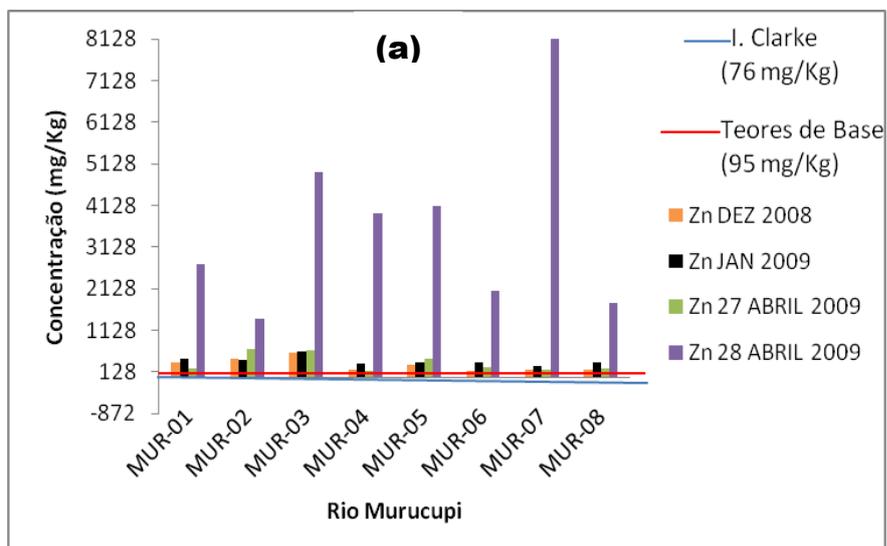
No dia 27 de abril de 2009, foi observado que níquel atingiu sua concentração máxima de 9,42 mg/kg para MUR 08 e mínima de 1,16 mg/kg para MUR 04 tendo média de 5,60 mg/kg. Em 28 abril de 2004, dia posterior ao transbordo da bacia de sedimentação de bauxita, a concentração máxima obtida foi de 13,84 mg/kg (MUR 06) e mínima de 2,16 mg/kg, na amostra (MUR 03) e a média foi de 7,28 mg/kg. O níquel no sedimento de fundo apresentou concentração abaixo da média do folhelho (68 mg/kg) e o mesmo ocorreu quando foi comparado com o índice -1 de Clarke (99 mg/kg). Segundo Thomas (1987), os sedimentos são considerados como não poluídos para concentrações menores que 20 mg/kg.

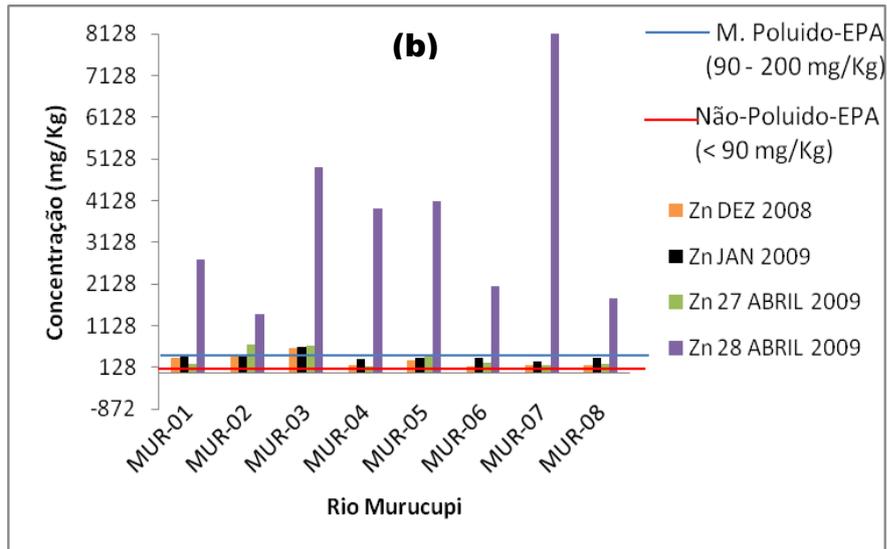
Em todos os pontos, os valores ficaram abaixo desse nível, ou seja, menor que 20 mg/kg. Segundo comparações com parâmetros estabelecidos por Thomas (1987), todas as amostras foram consideradas como não poluídas.

Os maiores teores de níquel corresponderam às amostras coletadas em dezembro de 2008. Isto pode ser devido ao fato desse metal se encontrar ligado à estrutura de alguns minerais presente no sedimento.

- **Zinco**

As variações nos teores de zinco obtidos nos sedimentos são mostradas nas figuras 7 (a e b).





**Figuras (7a e 7b):** Concentrações de zinco (mg/kg) em amostras de sedimento do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

Comparando-se a média dos folhelhos, as concentrações de zinco nos sedimentos ultrapassaram o valor de 90 mg/kg para todas as amostras analisadas.

O mesmo aconteceu quando foi usado como referência o índice - 1 de Clarke, ou seja, todos os pontos ultrapassaram o valor de 76 mg/kg.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental - EPA (1987), os sedimentos podem ser classificados como: não poluídos, moderadamente poluído e altamente poluído.

Em dezembro de 2008, as amostras (MUR 04, 06, 07 e 08) apresentaram-se na categoria moderadamente poluídas (90-200 mg/kg). Enquanto as amostras (MUR 01, 02, 03 e 05) apresentaram valores acima de 200 mg/kg, sendo consideradas como altamente poluídas.

Todas as amostras coletadas em janeiro e em 27 de abril de 2009 foram enquadradas na categoria altamente poluídas, exceto a amostra MUR 07. Essa amostra citada anteriormente foi classificada como moderadamente poluída.

No dia 28 de abril de 2009, todas as amostras foram classificadas como altamente poluídas, e a média foi muito superior ao estabelecido (3632,88 mg/kg) que é de 200 mg/kg. Este fato pode está relacionado com o transbordo da bacia de sedimentação de bauxita no dia 27 de abril de 2009.

- **Cobre**

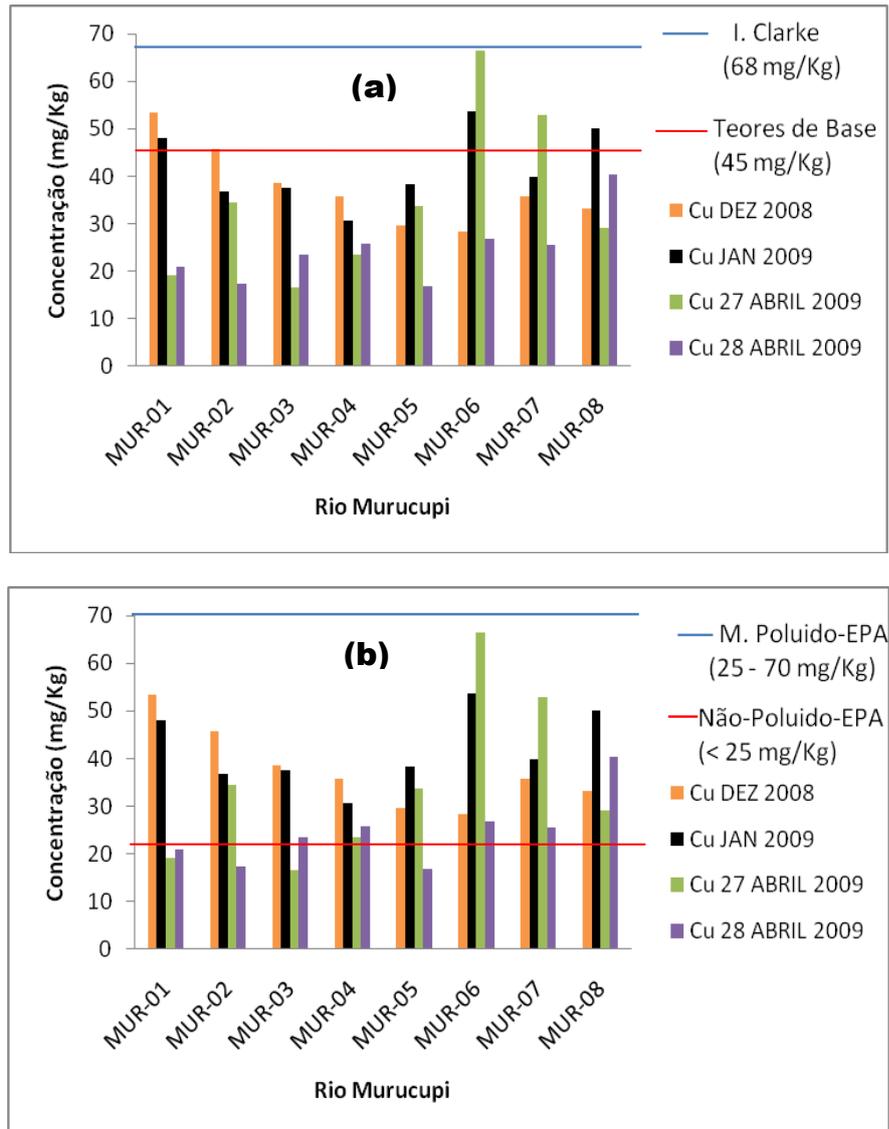
De acordo com Turekian e Wedepohl (1961), a média do folhelho para cobre é de 45,0 mg/kg. Já para o índice - 1 de Clarke, o valor de base recomendado é de 68,0 mg/kg. Segundo a EPA (1987), os sedimentos são considerados como não poluídos para concentrações de cobre menores que 25 mg/kg, moderadamente poluídos para concentrações entre 25 e 50 mg/kg e altamente poluídos a partir de 50 mg/kg.

Verificou-se que em dezembro de 2008, o cobre apresentou concentração máxima de 53,45 mg/kg (MUR 01) e mínima de 28,43 mg/kg (MUR 06), ou seja, todas as amostras ficaram abaixo do proposto pelo índice - 1 de Clarke. Porém, nos pontos MUR 01 e MUR 02, foi encontrado teor de cobre acima do preconizado por Turekian e Wedepohl (1961) e todos os pontos são classificadas como moderadamente poluído, segundo Thomas (1987).

Em janeiro de 2009, todos os pontos foram classificados como moderadamente poluído segundo Thomas (1987), pois obtiveram valores entre 53,55 mg/kg na amostra MUR 06 e 30,74 mg/kg na amostra MUR 04. Nos pontos MUR 01, MUR 06 e MUR 08, foram encontrados valores acima do estabelecido por Turekian e Wedepohl (1961). Já se compararmos os valores desta amostragem com o Índice – 1 de Clarke, todos ficaram abaixo do valor recomendado para este elemento.

Em 27 de abril de 2009, dois pontos ficaram acima do estabelecido por Turekian e Wedepohl, As amostras (MUR 06 e MUR 07) tiveram teores de cobre de 66,37 mg/ kg e 52,97 respectivamente. Comparando com os valores de Thomas (1987) os pontos MUR 01 e MUR 03 foram classificados como não poluídos, enquanto os outros pontos foram classificados como moderadamente poluídos.

No dia 28 de abril de 2009, não foi verificado grandes modificações na concentração deste elemento. As amostras ficaram com valores abaixo do preconizado em dois estudos usados como referencia (Turekian & Wedepohl, 1961) e índice – 1 de Clarke). As amostras (MUR 01, MUR 02, MUR 03 e MUR 05) tiveram teores de cobre abaixo dos valores de Thomas (1987) sendo classificados como não poluídos, enquanto os outros pontos foram classificados como moderadamente poluídos. As variações apresentadas pelo cobre são apresentadas nas figuras 8 (a e b).



**Figura 8:** Concentrações de cobre (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

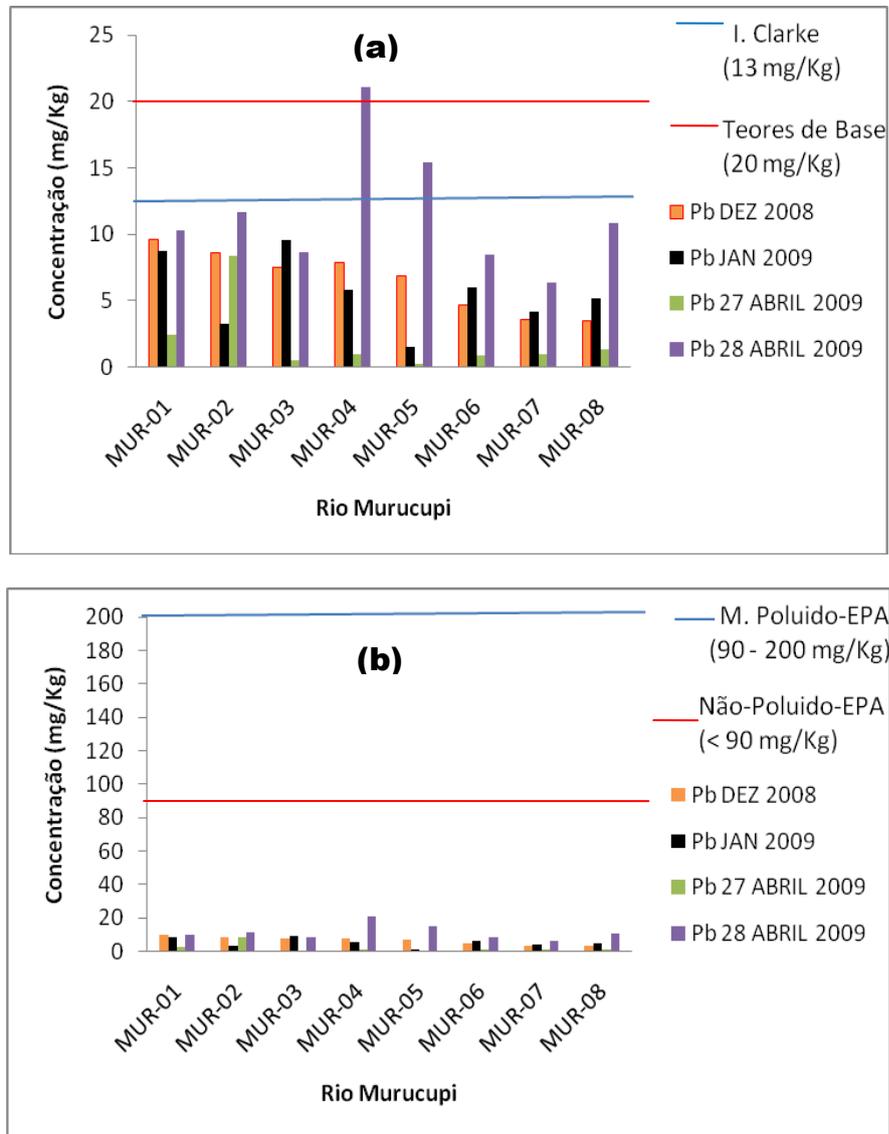
- **Chumbo**

Na amostragem de dezembro de 2008, observou-se que o teor máximo apresentado pelo chumbo foi de 9,645 mg/kg, para a amostra (MUR 01) e mínimo de 3,44 mg/kg na amostra (MUR 08), tendo média de 6,53 mg/kg. Na amostragem de janeiro, foi obtida uma concentração máxima de 9,55 mg/kg (MUR 03) e uma mínima de 1,54 mg/kg (MUR 05), com media de 5,54 mg/kg de Pb.

Na amostragem feita no mês de abril 27 e 28, houve máxima de 8,35 mg/kg (MUR 02) e mínima de 0,21 mg/kg (MUR 05).

Desta forma as amostras obtiveram valores abaixo do estabelecido por Turekian e Wedepohl (1961) (20,0 mg/kg) e pelo índice – 1 de Clarke (13,0 mg/kg).

Pode ser observado a partir dos dados obtidos que mesmo as amostras coletadas no dia posterior ao vazamento apresentaram valores abaixo dos teores estabelecidos para ambientes não poluídos, ou seja, abaixo de 90 mg/kg. As figuras 9 (a e b) ilustra esses resultados.



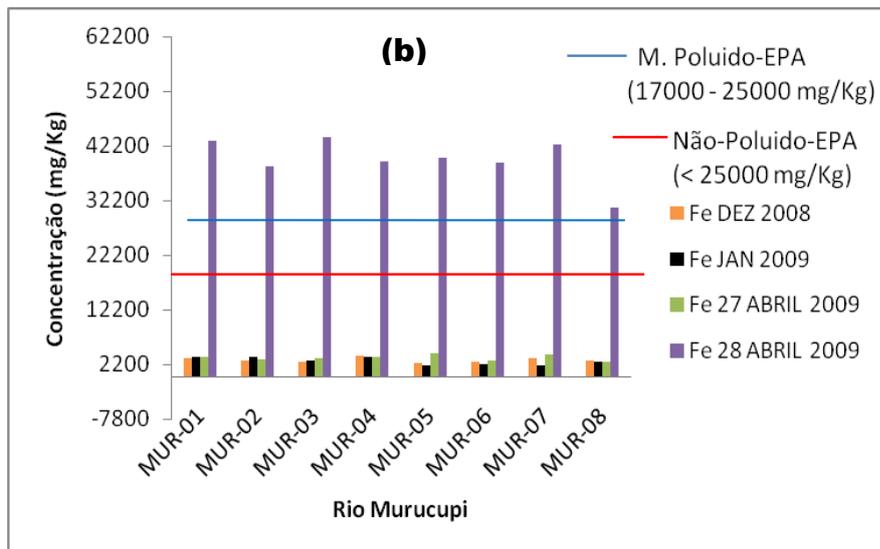
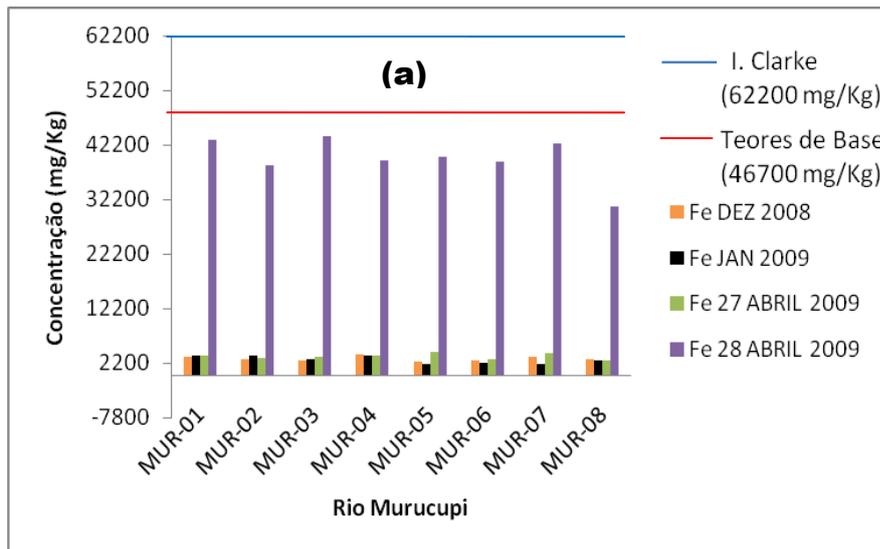
**Figuras (9a e 9b):** Concentrações de chumbo (mg/kg) em amostras de sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

- **Ferro**

Nas amostragens realizadas em dezembro de 2008, janeiro e 27 de abril de 2009, todas as amostras mostraram-se na condição não poluída, pois não ultrapassaram o valor acima mencionado, ou seja, de 17000 mg/kg. Entretanto,

considerando a amostragem realizada no dia 28 de abril, pós vazamento, todas as amostras se mostraram altamente poluídas por terem apresentado valores muito acima de 17000 mg/kg, tendo média de 39681,00 mg/kg.

O ferro apresentou elevada taxa de concentração no dia 28 de abril de 2009, isso foi devido, provavelmente, ao incidente ocorrido na noite do dia anterior, onde foi verificado o transbordo de uma bacia de sedimentação de bauxita, que possui como um dos resíduos o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Os resultados obtidos podem ser visualizados nas figuras 10 (a e b).

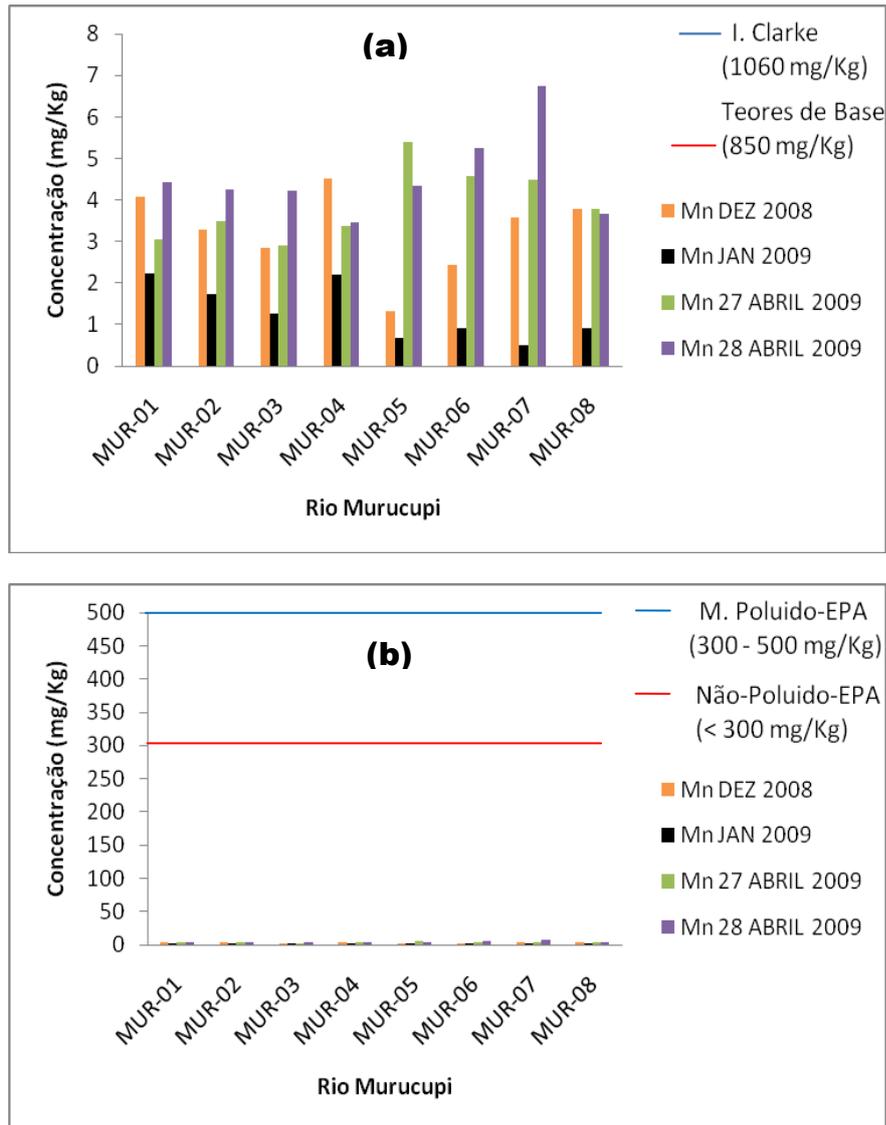


**Figuras (10a e 10b):** Concentrações de ferro (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

- **Manganês**

A concentração observada em dezembro de 2008 apresentou um valor máximo de 4,51 mg/kg (MUR 04) e mínimo de 1,31 mg/kg (MUR 05), com média de 3,23 mg/kg. No mês de janeiro de 2009, o valor mais elevado foi de 2,22 mg/kg (MUR 01), enquanto o mínimo foi de 0,50 mg/kg (MUR 02). Em 27 de abril de 2009, o ponto de amostragem que apresentou um teor máximo foi MUR 05 que obteve valor de 5,39 mg/kg e um mínimo de 2,89 mg/kg foi encontrado no ponto MUR 03.

A classificação adotada neste trabalho enquadrou os sedimentos em não poluídos, pois apresentaram teores abaixo 300 mg/kg, que é a média estabelecida por Thomas (1987). O mesmo pode ser evidenciado quando confrontamos os resultados com o teor base para folhelho adotada por Turekian e Wedepohl (1961) e pelo índice – 1 Clarke, pois apresentaram valores menores que 850,0 e 1060,0 mg/kg, respectivamente. Isto deve ser atribuído à alta mobilidade apresentada por este elemento em condições redutoras. Os valores encontrados estão representados nas figuras 11 (a e b).



**Figuras (11a e 11b):** Concentrações de manganês (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

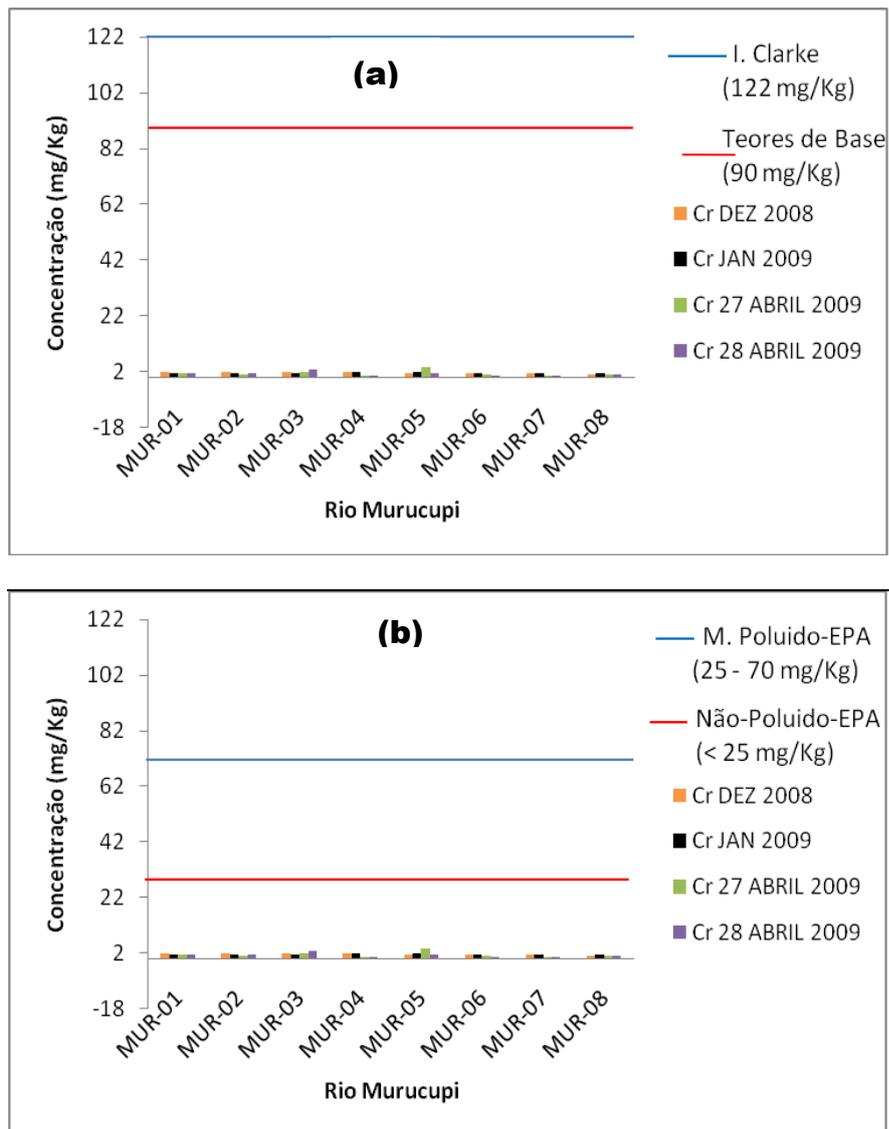
- **Cromo**

As concentrações observadas em dezembro de 2008 apresentaram uma concentração máxima de 1,987 mg/kg (MUR 04) e mínima de 1,043 mg/kg (MUR 01). Em janeiro de 2009, o máximo valor atingido foi de 1,835 mg/kg (MUR 04), contra um mínimo de 1,335 mg/kg (MUR 02 e 07). No dia 27 de abril de 2009, o valor máximo foi de 3,474 mg/kg (MUR 05) enquanto que o mínimo foi de 0,575 mg/kg (MUR 07). Em 28 de abril de 2009, o cromo apresentou um teor máximo de 2,755 mg/kg (MUR 03) e um mínimo de 0,168 mg/kg (MUR 06).

Comparando-se os valores encontrados para o rio Murucupi, com o estabelecido por Turekian e Wedepohl (1961), de 90 mg/kg, todas as amostras ficaram

bem abaixo deste limiar o mesmo acontece quando comparamos com o Índice 1 – de Clarke que é de 122,0 mg/kg.

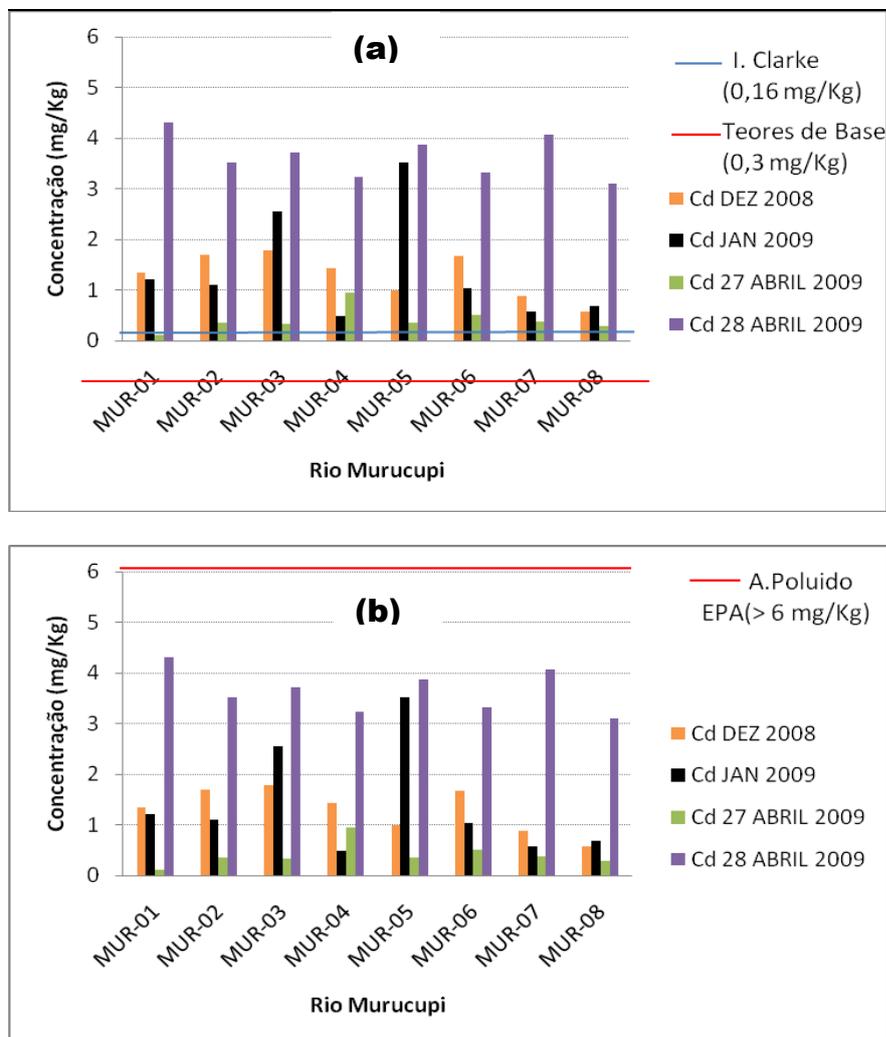
Considerando a faixa de teor proposta por Thomas (1987) para sedimento poluídos (de 25 a 70 mg/kg), todas as mostras coletadas ficaram abaixo desse critério de poluição. Desse modo podem ser classificadas como não poluídas para este metal. Os valores para este metal estão representados nas figuras 12 (a e b).



**Figuras (12a e 12b):** Concentrações de cromo (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

- **Cádmio**

Para este elemento o teor adotado para folhelho é de 0,3 mg/kg, segundo Turekian e Wedepohl (1961), já para o Índice – 1 de Clarke o valor utilizado é de 0,16 mg/kg, enquanto que para sedimentos considerados poluídos o teor é de 6,0 mg/kg (THOMAS, 1987). Podemos observar que as concentrações para o cádmio, em todos os pontos, ficaram com os teores acima do patamar adotado por Turekian e Wedepohl (1961), exceto o ponto (MUR 08) onde foi obtido o teor de 0,29 mg/kg. Analisando o índice – 1 de Clarke, todas as amostras ficaram acima do estabelecido. Segundo o critério proposto por Thomas (1987), todas as amostras foram consideradas não poluídas para este metal. Os valores para este metal estão representados nas figuras 13 (a e b).



**Figuras (13a e 13b):** Concentrações de cádmio (mg/kg) em sedimento do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

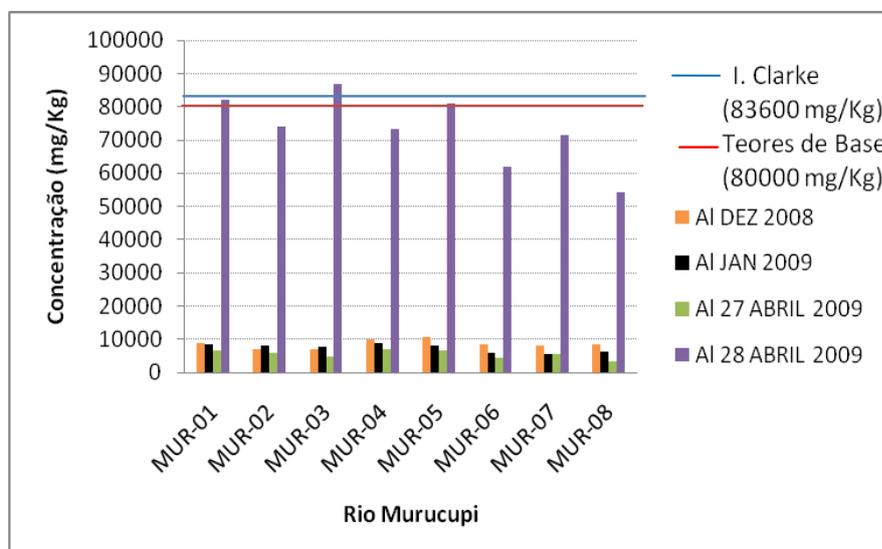
- **Alumínio**

Para este elemento o teor adotado para folhelho é de 80000 mg/kg, segundo Turekian e Wedepohl (1961), e de 83600 para o Índice – 1 de Clarke. Enquanto que os parâmetros da EPA não foram encontrados valor de referencia para alumínio.

As concentrações observadas em dezembro de 2008 apresentaram uma concentração máxima de 10505,34 mg/kg (MUR 05) e mínima de 6860,28 mg/kg (MUR 02). Em janeiro de 2009, o máximo valor atingido foi de 8696,15 mg/kg (MUR 04), e um mínimo de 5488,96 mg/kg (MUR 07). Em 27 de abril de 2009 o valor máximo foi de 6917,6 mg/kg (MUR 05) enquanto que o mínimo foi de 3465,3 mg/kg (MUR 08). Em 28 de abril de 2009, devido o transbordo da bacia de sedimentação, o alumínio apresentou uma elevação na sua concentração tendo um teor máximo de 86988 mg/kg (MUR 03) e um mínimo de 54283 mg/kg (MUR 08).

Comparando-se os valores encontrados no rio Murucupi, com o estabelecido por Turekian e Wedepohl (1961), que é de 80000 mg/kg, somente as amostras (MUR 01, 03 e 05) do dia 28 de abril ficaram acima deste limiar.

Considerando a faixa de teor proposta pelo índice – 1 de Clarke para sedimento que é de 83600 mg/kg, todas as mostras coletadas ficaram abaixo desse critério, exceto a amostra MUR 03 do dia 28 de abril, que obteve um teor de 86988 mg/kg. Os valores para este metal estão representados na figura 14.



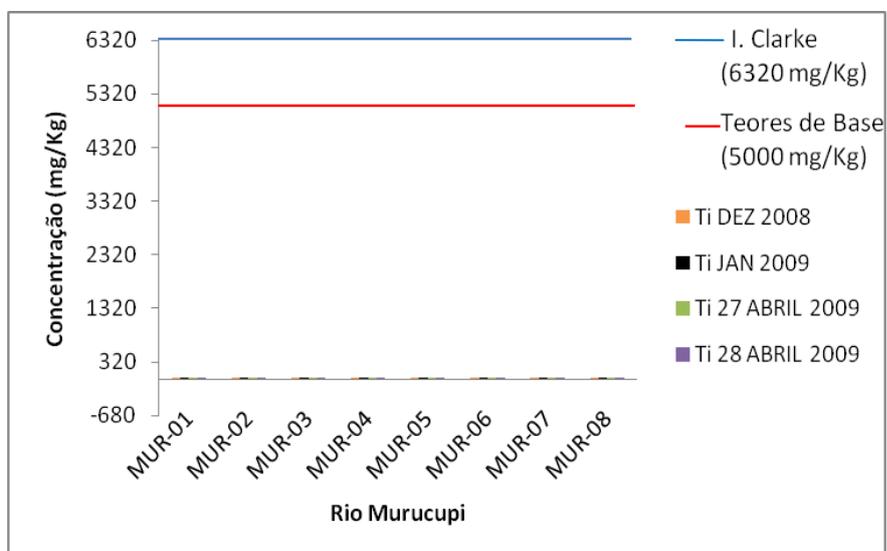
**Figura 14:** Concentrações de alumínio (mg/kg) em amostras de sedimento do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

- **Titânio**

Para este elemento o teor adotado para folhelho é de 5000 mg/kg, segundo Turekian e Wedepohl (1961), e de 6320 mg/kg para o Índice – 1 de Clarke. Não foram encontrados valores de referência para titânio no índice de poluição proposto por Thomas.

As concentrações observadas em dezembro de 2008 apresentaram uma concentração máxima de 1,74 mg/kg (MUR 04) e mínima de 1,04 mg/kg (MUR 02). Em janeiro de 2009, o máximo valor atingido foi de 9,73 mg/kg (MUR 04), e um mínimo de 3,96 mg/kg (MUR 07). Em 27 de abril de 2009 o teor máximo foi de 1,97 mg/kg (MUR 04) enquanto que o mínimo foi de 0,58 mg/kg (MUR 08). Em 28 de abril de 2009, provavelmente devido ao transbordo da bacia de sedimentação, o titânio, que é um dos principais óxidos da formação da bauxita, apresentou uma elevação na sua concentração tendo um teor máximo de 28,99 mg/kg (MUR 05) e um mínimo de 16,67 mg/kg (MUR 04).

Comparando-se os valores encontrados no rio Murucupi, com o estabelecido por Turekian e Wedepohl (1961), que é de 5000 mg/kg, todas as amostras ficaram acima deste limiar. O mesmo pode ser evidenciado considerando a faixa de teor proposta pelo índice – 1 de Clarke para sedimento que é de 6320 mg/kg, todas as mostras coletadas ficaram abaixo desse critério. Os valores para este metal estão representados na figura 15.



**Figura 15:** Concentrações de titânio (mg/kg) em sedimentos do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008

- **Sódio**

Para este elemento o teor adotado para folhelho é de 10000 mg/kg, segundo Turekian e Wedepohl (1961), e de 22700 mg/kg para o Índice – 1 de Clarke. Não foram encontrado valor de referência para sódio no índice de poluição proposto por Thomas (1987).

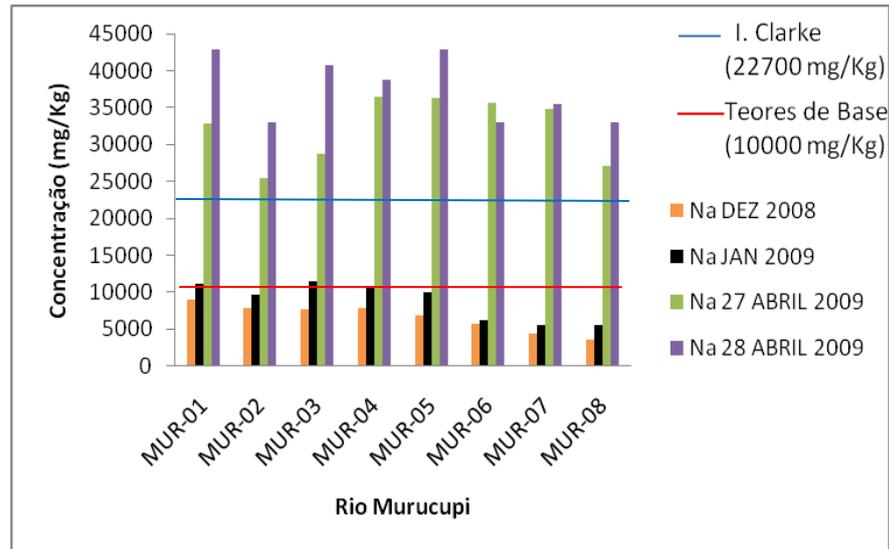
As concentrações observadas em dezembro de 2008 apresentaram uma concentração máxima de 8954 mg/kg (MUR 01) e mínima de 3564 mg/kg (MUR 08), ou seja, todos os pontos ficaram abaixo do preconizado por Turekian e Wedepohl e pelo Índice – 1 de Clarke.

Em janeiro de 2009, o máximo valor atingido de sódio foi de 11485 mg/kg (MUR 03), e um mínimo de 5477 mg/kg (MUR 07). Os pontos MUR 01, MUR 03 e MUR 04 tiveram valores acima do recomendado por Turekian e Wedepohl.

Em 27 de abril de 2009 já foi verificado um acréscimo no teor de sódio onde todas as amostras ficaram com valores acima do estabelecido por Turekian e Wedepohl e pelo Índice – 1 de Clarke, onde o máximo encontrado foi de 36498 mg/kg (MUR 04), enquanto que o mínimo foi de 25450 mg/kg (MUR 02).

No dia 28 de abril de 2009, provavelmente devido o transbordo da bacia de sedimentação, o sódio apresentou uma elevação ainda maior na sua concentração tendo um teor máximo de 42958 mg/kg (MUR 05) e um mínimo de 33046 mg/kg (MUR 06).

Comparando-se os valores encontrados com o estabelecido por Turekian e Wedepohl (1961), que é de 10000 mg/kg, todas as amostras ficaram acima deste limiar. O mesmo pode ser evidenciado considerando a faixa de teor proposta pelo índice – 1 de Clarke para sedimento que é de 22700 mg/kg, todas as mostras coletadas ficaram acima desse critério, Os valores para este metal estão representados na figura 16.



**Figura 16:** Concentrações de sódio (mg/kg) em sedimento do rio Murucupi, Barcarena, Pará – 2008.

De acordo com o Igeo, na amostragem de dezembro - 2008, cádmio teve índice variando entre 0,33 (MUR 08) e 1,98 (MUR 03) dentro das classes 1 e 2 (pouco a moderadamente poluído e moderadamente poluído, respectivamente); Zinco teve desempenho semelhante, sendo que o ponto MUR 03 teve índice de 2,06, ou seja, estaria na classe 3 (Moderado a fortemente poluído) estes valores para estes metais estariam sujeitos as intempéries da região. Os outros elementos estiveram com valores abaixo de zero (classe 0), portanto são classificados como não poluídos. Os valores do Igeo para a amostragem de dezembro de 2008 pode ser verificada na tabela 10.

**Tabela 10:** Índice de geoacumulação – Rio Murucupi dezembro de 2008.

Amostra	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	-3,78	1,56	-6,16	-0,34	-4,42	-8,29	-0,74	-2,71	-1,64	-8,98	1,36
MUR 02	-4,13	1,90	-6,25	-0,56	-4,61	-8,61	-0,93	-2,88	-1,80	-9,50	1,62
MUR 03	-4,10	1,98	-6,16	-0,80	-4,77	-8,81	-0,97	-3,53	-2,00	-9,18	2,06
MUR 04	-3,61	1,66	-6,09	-0,92	-4,24	-8,14	-0,93	-3,51	-1,93	-8,75	0,32
MUR 05	-3,51	1,13	-6,35	-1,19	-4,89	-9,93	-1,13	-2,53	-2,13	-8,96	1,05
MUR 06	-3,80	1,89	-6,44	-1,25	-4,69	-9,04	-1,37	-3,15	-2,69	-8,84	0,11
MUR 07	-3,86	0,97	-6,65	-0,92	-4,36	-8,48	-1,79	-3,66	-3,05	-9,02	0,39
MUR 08	-3,80	0,33	-7,02	-1,02	-4,60	-8,40	-2,07	-3,70	-3,12	-9,11	0,28

A amostragem realizada em janeiro de 2009, teve semelhanças com a amostragem anterior onde cádmio e zinco obtiveram valores no Índice entre as classes 1 e 2, e o ponto MUR 03 continuou com valor maior que 2 (classe 3). Os outros elementos analisados estiveram com valores menores que zero, em todos os

pontos de amostragem, sendo considerados como não poluídos. A tabela 11 mostra os valores do Igeo encontrados no rio Murucupi em janeiro de 2009.

**Tabela 11:** Índice de geoacumulação – Rio Murucupi Janeiro de 2009.

Amostra	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	-3,81	1,42	-6,56	-0,49	-4,34	-9,17	-0,44	-0,69	-1,78	-9,70	1,67
MUR 02	-3,92	1,29	-6,67	-0,88	-4,32	-9,53	-0,64	-1,00	-3,22	-10,32	1,55
MUR 03	-3,97	2,50	-6,58	-0,85	-4,56	-9,98	-0,39	-0,74	-1,65	-9,80	2,13
MUR 04	-3,79	0,06	-6,20	-1,13	-4,32	-9,19	-0,47	-0,35	-2,37	-9,59	1,13
MUR 05	-3,91	2,97	-6,26	-0,82	-5,15	-10,90	-0,59	-0,61	-4,28	-10,17	1,32
MUR 06	-4,33	1,18	-6,60	-0,33	-5,01	-10,47	-1,27	-3,90	-2,31	-10,23	1,35
MUR 07	-4,45	0,35	-6,67	-0,76	-5,07	-11,31	-1,45	-1,06	-2,85	-10,89	0,94
MUR 08	-4,30	0,61	-6,50	-0,43	-4,67	-10,43	-1,44	-0,64	-2,52	-10,33	1,30

No dia 27 de Abril de 2009, foi realizada nova amostragem ambiental no rio Murucupi e as características de acordo com Igeo não foram substancialmente alteradas sendo, que neste dia houve um aumento do índice pluviométrico na região de amostragem, possivelmente devido a isso zinco e principalmente cadmio tiveram alterações em seus valores no Igeo. O elemento cadmio só em um ponto teve valor positivo (classe 2) no Igeo (MUR 04), possivelmente ao grande índice pluviométrico naquele dia obtiveram valores negativos para aquela amostragem. Zinco teve pequena diminuição dos valores no Igeo sendo que os pontos MUR 02 e novamente MUR 03 tiveram valores classe 3 para o índice, os outros pontos praticamente mantiveram os valores encontrados nas amostragens anteriores. De acordo com o índice os demais elementos não tiveram valores maiores que zero no Igeo, sendo classificados como classe 0. A tabela 12 nos mostra os valores do Igeo para o dia 27 de Abril de 2009.

**Tabela 12:** Índice de geoacumulação – Rio Murucupi 27 de Abril de 2009.

Amostra	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	-4,19	-1,91	-6,44	-1,82	-4,26	-8,71	1,13	-4,35	-3,64	-12,51	0,63
MUR 02	-4,38	-0,35	-7,10	-0,97	-4,49	-8,51	0,76	-5,67	-1,85	-11,99	2,22
MUR 03	-4,68	-0,40	-6,30	-2,04	-4,44	-8,79	0,94	-3,96	-5,81	-12,95	2,18
MUR 04	-4,12	1,06	-7,83	-1,53	-4,31	-8,56	1,28	-6,47	-4,94	-11,90	0,01
MUR 05	-4,17	-0,37	-5,28	-1,00	-4,05	-7,89	1,28	-4,07	-7,19	-12,08	1,63
MUR 06	-4,73	0,18	-7,26	-0,02	-4,57	-8,12	1,25	-3,70	-5,10	-12,60	0,66
MUR 07	-4,46	-0,24	-7,88	-0,35	-4,10	-8,15	1,22	-3,94	-5,00	-12,57	0,43
MUR 08	-5,11	-0,61	-6,98	-1,21	-4,69	-8,39	0,85	-3,44	-4,44	-13,66	0,55

Devido ao grande índice pluviométrico registrado no dia anterior, uma bacia de sedimentação de bauxita localizada próximo a nascente do rio Murucupi, se rompeu, jogando uma grande carga de lama vermelha para o leito deste rio. No dia 28 de abril de 2009, foi realizada uma nova amostragem para avaliação de possíveis contaminações provocada por este rejeito, e como um dos parâmetros de avaliação o

Igeo foi utilizado, e foi constatado que cádmio teve um aumento significativo no Igeo, os pontos MUR (02, 04, 06 e 08) tiveram índices dentro da classe 3 (Moderado a fortemente poluído), já os pontos MUR (01, 03, 05 e 07) se enquadraram na classe 4 (Fortemente poluído). Neste mesmo raciocínio zinco teve um aumento elevado no Igeo em todos os pontos de amostragem, sendo que nos pontos MUR (03 e 07) os valores estão dentro da classe 6 (Muito fortemente poluído), os pontos MUR (01, 04 e 05) estão com valores na classe 5 (Forte a muito fortemente poluído), os pontos MUR (02, 06 e 08) estão com índices dentro da classe 4 (Fortemente poluído). Em virtude do transbordo de lama vermelha no rio Murucupi, o metal sódio teve valores positivo no Igeo, diferentemente dos valores encontrados nas amostragens anteriores, sendo classificados como classe 2 (Moderadamente poluído) em todos os pontos de amostragem. Considerando que a lama vermelha é basicamente constituída por óxidos de ferro, alumínio e titânio, esperava – se que o Igeo estivesse com valores positivos, mas como aconteceu nas amostragens anteriores estes elementos se mantiveram com valores negativos no Igeo, e desta forma classificado como não poluidores, assim como os outros elementos analisados. O Igeo para o dia 28 de Abril de 2009 pode ser visualizado na tabela 13.

**Tabela 13:** Índice de geoacumulação – Rio Murucupi 28 de Abril de 2009.

Amostra	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	-0,55	3,26	-6,58	-1,68	-0,70	-8,18	1,51	-3,09	-1,54	-8,51	4,24
MUR 02	-0,70	2,96	-6,54	-1,97	-0,87	-8,23	1,14	-4,41	-1,36	-8,52	3,29
MUR 03	-0,46	3,04	-5,62	-1,52	-0,68	-8,24	1,44	-5,57	-1,79	-8,11	5,11
MUR 04	-0,71	2,84	-7,70	-1,39	-0,83	-8,52	1,37	-5,50	-0,51	-8,81	4,79
MUR 05	-0,57	3,10	-6,57	-2,00	-0,81	-8,20	1,52	-4,56	-0,96	-8,02	4,85
MUR 06	-0,96	2,88	-9,65	-1,33	-0,84	-7,92	1,14	-2,88	-1,82	-8,59	3,87
MUR 07	-0,75	3,18	-7,66	-1,40	-0,72	-7,57	1,24	-3,25	-2,24	-8,20	5,83
MUR 08	-1,14	2,79	-6,84	-0,74	-1,18	-8,45	1,14	-3,65	-1,47	-8,57	3,65

### 7.3. MATRIZES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS METAIS ESTUDADOS

Para examinar o grau de afinidade entre os metais, foram elaboradas matrizes de correlação. Pretendeu-se com isto revelar as tendências de similaridade dos metais em relação às suas fontes de lançamento, assim como acerca do comportamento ambiental dos mesmos.

Os coeficientes de similaridade mais usados, obtidos num espaço multidimensional, podem ser subdivididos em três categorias:

- a) os que medem a distância ou separação angular, entre pares de pontos;
- b) os que medem a correlação entre pares de valores; e
- c) os que medem a associação entre pares de caracteres qualitativos.

Neste estudo adotou-se como parâmetro para medir a similaridade o coeficiente de correlação de Spearman (devido ao pequeno número de amostras). Este parâmetro mede o grau de associação entre valores pela representação de pontos num sistema de coordenadas e suas respectivas posições em relação a uma linha reta. As respectivas matrizes de correlação podem ser observadas nas tabelas 14, 15, 16 e 17.

**Tabela 14:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos, em dezembro de 2008.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
Cd	-0,459	1									
Cr	0,023	0,763	1								
Cu	-0,412	0,271	0,458	1							
Fe	0,114	-0,116	0,138	0,335	1						
Mn	-0,173	-0,071	0,079	0,512	0,878	1					
Na	-0,047	0,695	0,954	0,624	0,062	0,074	1				
Ni	0,319	0,145	0,366	0,267	-0,405	-0,515	0,542	1			
Pb	-0,075	0,588	0,887	0,714	0,071	0,132	0,979	0,565	1		
Ti	0,762	-0,114	0,120	-0,405	0,370	0,092	-0,024	-0,081	-0,149	1	
Zn	-0,603	0,549	0,532	0,519	-0,404	-0,167	0,590	0,223	0,618	-0,632	1

As matrizes expressam os resultados da análise de correlação com uma significância de 93% (0,07). Em vermelho estão os pares que obtiveram melhores correlações ( $r > 0,50$ ) e significância ( $p < 0,05$ ). As correlações abaixo de 50% ( $r < 0,50$ ) em módulo foram desconsideradas para análise, visto que os elementos que apresentam maiores correlações são aqueles que apresentam maior influência na constituição dos sedimentos. Os dados observados mostram correlações consideradas intermediárias ( $0,50 < r < 0,80$ ), para pares como Na-Fe, Na-Mn, Pb-Mn. Esses resultados sugerem uma origem comum para esses metais e/ou que foram

sujeitos a semelhantes mecanismos de enriquecimento. As correlações com  $r > 0,80$  denotam, típicos neste tipo de ambiente, estariam capturando esses metais na interface água-sedimento, seja por mecanismos de adsorção na sua superfície e/ou por incorporação na estrutura cristalina dos minerais. As fortes correlações observadas para os metais deste estudo sugerem que existe uma preponderância do fator fonte de lançamento, sobre a dinâmica de ocorrência, influenciado pelas condições físico-química no meio, muito embora não se deva perder de vista que a introdução do chumbo e do zinco no sistema aquático possa estar recebendo influência de contribuição atmosférica, no caso do chumbo, e de esgotos domésticos, se tratando do zinco (FORSTNER; WITTMAN, 1983).

**Tabela 15:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em janeiro de 2009.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
Cd	0,314	1									
Cr	0,511	0,267	1								
Cu	0,536	-0,181	-0,450	1							
Fe	0,683	-0,342	0,032	-0,310	1						
Mn	0,791	-0,282	0,193	-0,275	0,934	1					
Na	0,941	0,459	0,370	-0,555	0,597	0,687	1				
Ni	0,392	0,015	0,799	-0,041	0,156	0,345	0,278	1			
Pb	0,173	-0,143	-0,262	0,216	0,436	0,446	0,343	0,171	1		
Ti	0,810	0,112	0,499	-0,271	0,651	0,792	0,810	0,685	0,602	1	
Zn	0,365	0,471	-0,285	-0,025	0,343	0,258	0,599	-0,112	0,666	0,447	1

Os pares de elementos que obtiveram índice de correlações menores que 50% ( $r > 0,50$ ) e significância maior que 5% ( $p > 0,05$ ), foram desconsideradas por não influenciarem no estudo. Os pares em vermelho mostram que existe boa correlação nestes pares muito em virtude da matriz ser um argilo-mineral onde a constituição deste material é basicamente Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Ti e Zn. Este grupo de metais apresenta como característica sua capacidade sorviva potencializada com sua associação com a matéria orgânica, fator característico daquela região.

**Tabela 16:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em 27 de abril de 2009.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
Cd	0,269	1									
Cr	0,283	-0,370	1								
Cu	-0,270	0,107	-0,269	1							
Fe	0,720	-0,013	0,465	-0,014	1						
Mn	0,041	0,021	0,423	0,663	0,444	1					
Na	0,515	0,443	0,154	0,355	0,622	0,521	1				
Ni	-0,758	-0,498	0,164	0,329	-0,225	0,343	-0,062	1			
Pb	0,045	-0,350	-0,342	-0,249	-0,185	-0,505	-0,112	0,010	1		
Ti	0,852	0,504	0,121	-0,025	0,471	0,148	0,369	-0,869	-0,262	1	
Zn	0,253	-0,163	0,699	0,224	0,539	0,799	0,583	0,339	-0,138	0,092	1

Nesta amostragem, anterior ao transbordamento, nota-se que os elementos mantiveram seus pares de correlação, característica da região de estudo, mostrando que naquele momento ainda não havia a influencia da lama vermelha originaria da bacia de sedimentação de bauxita.

**Tabela 17:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados nos sedimentos, em 28 de abril de 2009.

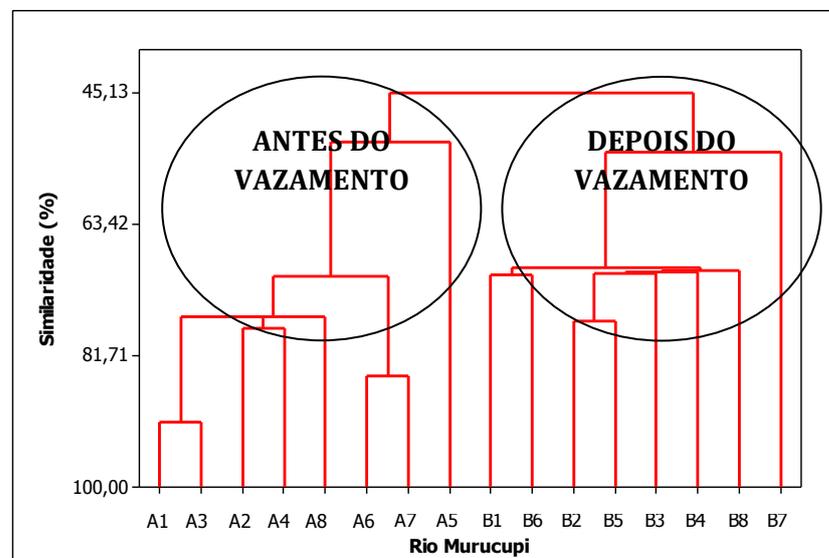
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
Cd	0,670	1									
Cr	0,650	0,266	1								
Cu	-0,780	-0,571	-0,243	1							
Fe	0,831	0,745	0,282	-0,698	1						
Mn	-0,034	0,488	-0,345	-0,134	0,418	1					
Na	0,810	0,615	0,475	-0,496	0,600	-0,215	1				
Ni	-0,439	0,250	-0,569	0,231	-0,016	0,582	-0,308	1			
Pb	0,108	-0,352	-0,122	-0,143	-0,183	-0,679	0,314	-0,602	1		
Ti	0,540	0,539	0,537	-0,390	0,435	0,351	0,465	-0,217	-0,324	1	
Zn	0,336	0,482	0,034	-0,116	0,551	0,648	0,264	-0,068	-0,216	0,553	1

A amostragem do dia 28 de abril de 2009, o índice de correlação nos mostra que houve mudança na dinâmica dos metais naquela região, isto fica evidente, pois se verifica a formação de novos pares com bom índice de correlação ( $r > 50\%$ ) e

com significância entre eles ( $p < 5\%$ ). O elemento Cd forma par com quase todos os outros elementos, fato que não foi verificado nas amostragens anteriores. O aumento da concentração dos metais que fazem parte do processo de beneficiamento da bauxita (Al, Fe, Ti e Na) influenciou na descaracterização da região.

#### 7.4 ANÁLISE DE GRUPAMENTOS PARA OS METAIS ANTES E APÓS O TRANSBORDO DE SEDIMENTAÇÃO

Neste estudo, foi considerado o método da ligação simples em que os grupos iniciais são determinados pelos mais altos coeficientes de associação mútua. Para admissão de novos membros aos grupos é suficiente encontrar quais os que representam os maiores coeficientes de associação com todo o grupo, como pode ser visualizada através da Figura 17.



**Figura 17:** Dendrograma mostrando os grupos formados de acordo com similaridade.

Pela análise do dendrograma que fornece as associações entre os metais, observa-se que há um nível de similaridade acima de 60 % sendo possível separar, ou seja, compor 2 grupos, onde o grupo A é o das amostragens antes do vazamento e o grupo B representa a amostragem depois do vazamento:

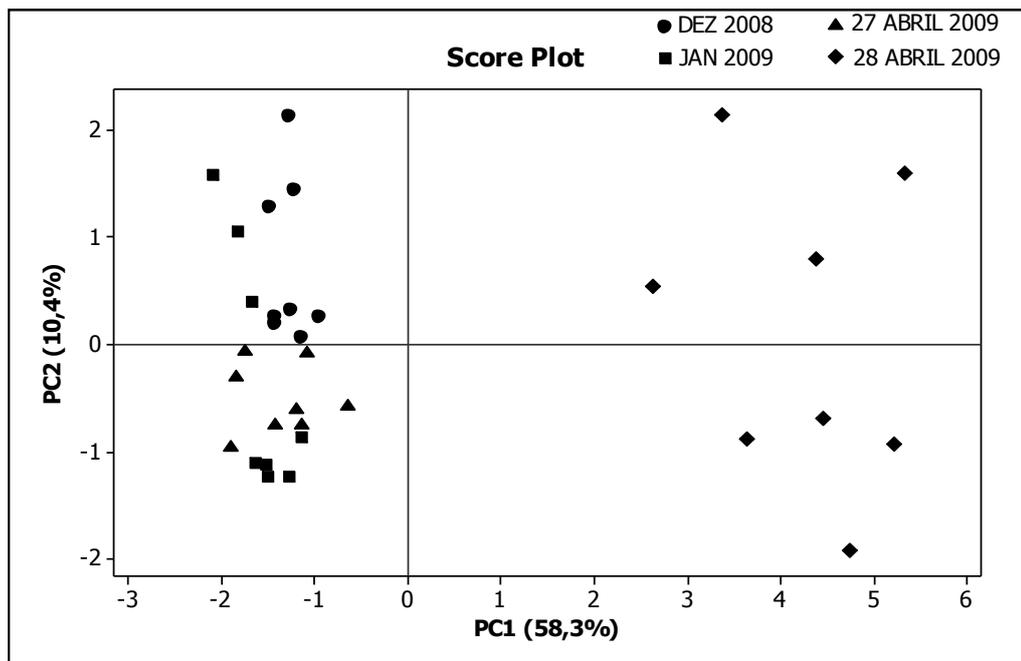
- 1º grupo, formado pela amostragem realizada antes do vazamento
- 2º grupo, formado pela amostragem realizada após o vazamento

Isto mostrou que o escoamento de efluentes da lama vermelha no Rio Murucupi provocou alterações na composição química do sedimento, o que pode ocasionar impactos ambientais com conseqüentes situações de risco a saúde.

## 7.5 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS PARA OS METAIS ANTES E APÓS O TRANSBORDO DE SEDIMENTAÇÃO

Na análise dos PCAs foram utilizados apenas as duas primeiras componentes: PC1 e PC2 que contem respectivamente 58,3% e 10,4% da informação, para verificação dos principais grupamentos e sua ordem de distribuição, totalizando 68,7% do universo analisado.

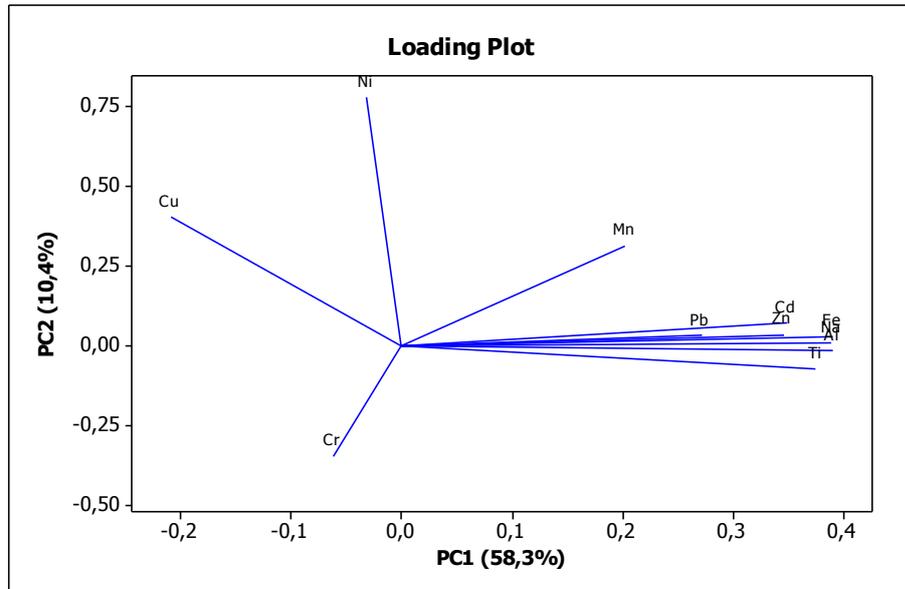
No gráfico dos pesos, Score plot (Figura 18a) observa-se que o grupo 1 reúne as amostragens antes do transbordo de lama vermelha e o grupo 2 para a amostragem realizada no dia 28 de abril de 2009.



**Figura 18a:** PCA dos elementos analisados no sedimento de fundo. Rio Murucupi, Barcarena - PA.

Esta separação é evidenciada em decorrência à contribuição dos elementos que tiveram os seus teores aumentados como: Alumínio, cádmio, ferro,

chumbo, manganês, sódio, titânio e zinco como pode ser visualizado na Figura 18b que mostra os *loadings* dos elementos analisados.



**Figura 18b:** *Loading Plot* dos elementos analisados no sedimento de fundo. Rio Murucupi, Barcarena - PA.

## 8 ANÁLISE DE METAIS NAS ÁGUAS DO RIO MURUCUPI EM BARCARENA-PA

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre os perfis dos metais e elementos-traço nas águas superficiais ao longo do rio Murucupi, no período de dezembro/08 a abril/09 em um ciclo hidrológico completo. Como comparativo temos as concentrações limite estabelecidas pela legislação CONANA 357/05, para água superficial, classe 2.

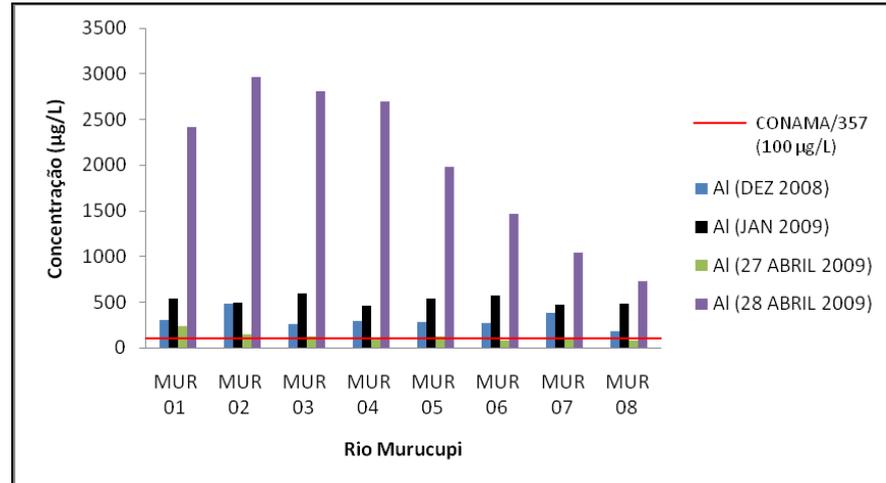
Avaliando-se as medidas da concentração dos elementos metálicos e iônicos obtidas pelas técnicas de emissão ótica, absorção atômica e cromatografia de íons, aqui apresentadas foi verificado que alguns valores ficaram abaixo do limite de detecção da metodologia aplicada (Cd, Cu, Mn, Ni e Ti). Nestes casos utilizou-se como valor medido o limite de detecção do método. O limite de detecção é calculado como sendo três vezes o desvio padrão da intensidade do sinal de fundo dividido pelo coeficiente angular da curva de calibração.

$$LD = 3 \times RSD / \alpha$$

Onde: RSD é o desvio padrão relativo para dez medidas da solução do branco analítico e  $\alpha$  é o coeficiente angular da curva de calibração.

- **Alumínio**

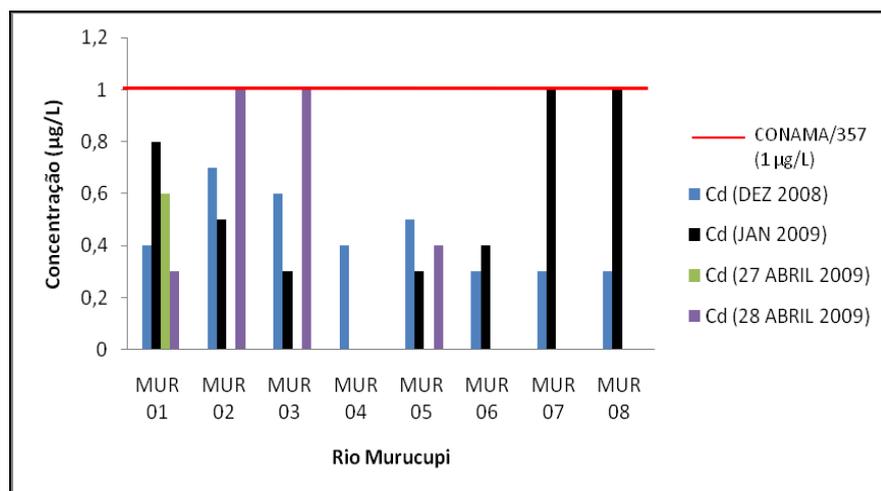
O alumínio foi encontrado acima do limite máximo permitido em todas as amostragens, somente nos pontos (MUR 06, 07 e 08) do dia 27 de abril de 2009, os valores encontrados foram menores que o estabelecido pelo CONAMA, que é de 100 µg/L. Sendo que no dia 28 de abril a concentração deste elemento teve aumento significativo devido ao transbordo de lama vermelha naquele local a media de alumínio encontrado naquele local foi de 2012 µg/L (Figura 19).



**Figura 19:** Perfil do Alumínio em água superficial

- **Cádmio**

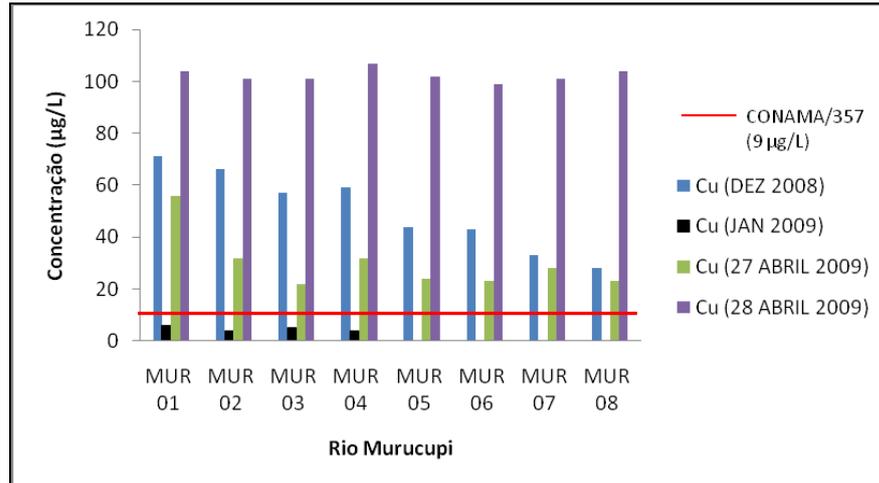
Os valores de Cd ficaram abaixo do preconizado pela legislação CONAMA 357 / 05 em todas as amostragens. Sendo que para o Cd o valor máximo permitido em águas superficiais classe 2 é de 1 µg/L (Figura 20).



**Figura 20:** Perfil do Cádmio em água superficial.

- **Cobre**

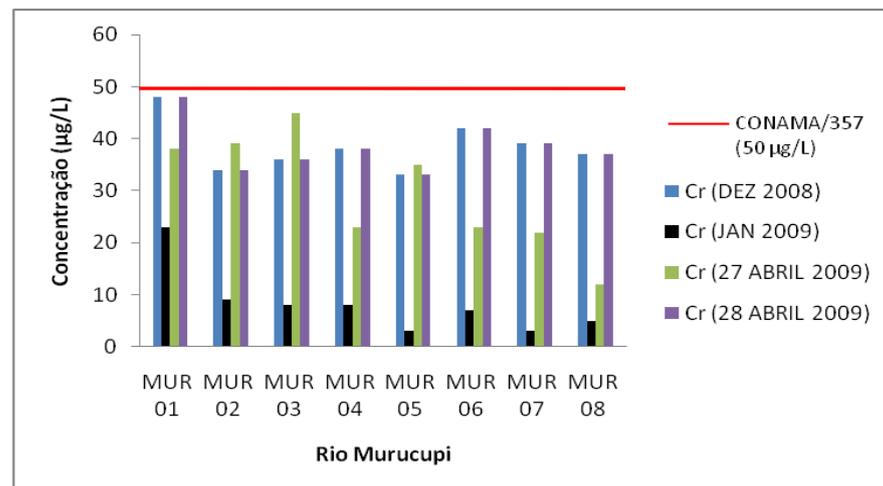
Para o cobre foi obtido valores acima do permitido nas amostragens de dezembro, janeiro, no dia 27 de abril os valores ficaram abaixo do máximo permitido que é de 9 µg/L. Na amostragem do dia 28 de abril a concentração deste elemento ficou muito acima do estabelecido pela legislação tendo média de 102 µg/L de Cu (Figura 21).



**Figura 21:** Perfil do Cobre em água superficial.

- **Cromo**

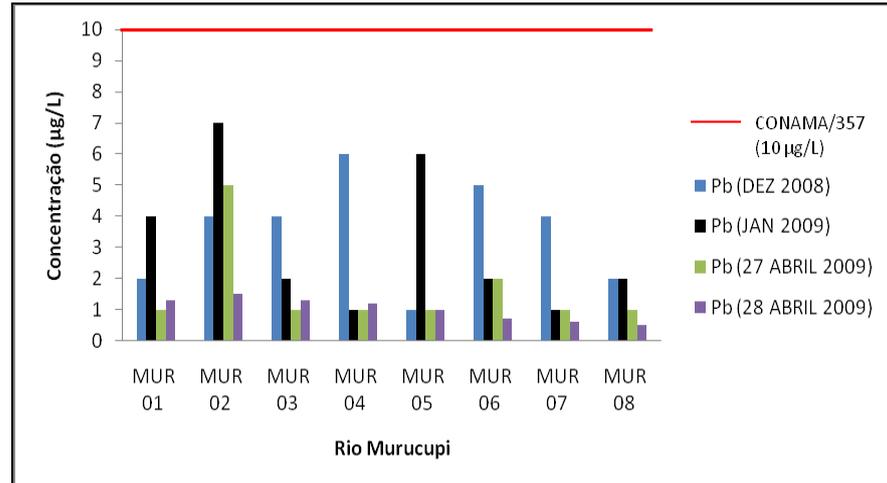
Os valores de Cr ficaram abaixo do preconizado pela legislação CONAMA 357 / 05 em todas as amostragens. Sendo que para o Cr o valor máximo permitido em águas superficiais classe 2 é de 50 µg/L (Figura 22).



**Figura 22:** Perfil do Cromo em água superficial.

- **Chumbo**

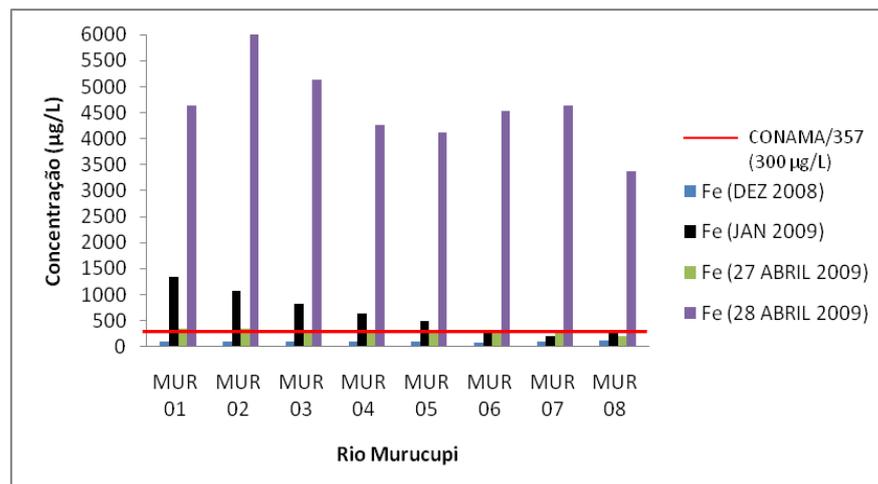
Os valores de Pb ficaram abaixo do preconizado pela legislação CONAMA 357 / 05 em todas as amostragens. Sendo que para o Pb o valor máximo permitido em águas superficiais classe 2 é de 10 µg/L (Figura 23).



**Figura 23:** Perfil do Chumbo em água superficial.

- **Ferro**

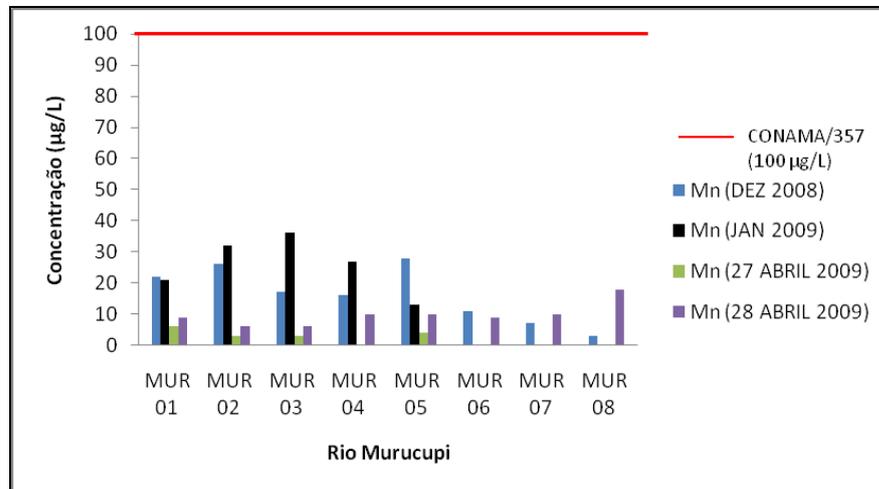
Os valores de ferro encontrados na amostragem de dezembro ficaram todos abaixo do máximo permitido pela resolução 357 (CONAMA, 2005), e em janeiro os pontos (MUR 03 e 08) ficaram abaixo do valor máximo permitido. Já no dia 27 de abril de 2009 os pontos (MUR 06, 07 e 08) ficaram abaixo do valor máximo permitido pelo CONAMA 357 que é de 300 µg/L. A amostragem de águas superficial realizada no dia 28/04/2009, amostras estas coletadas durante o acidente ambiental de escoamento de efluentes da bacia de resíduos do processo de beneficiamento de bauxita. Mostrou que o teor de ferro encontrado estava muito acima do limite estabelecido para águas de Classe II pela resolução 357 (CONAMA, 2005). A concentração média encontrada no rio Murucupi neste dia foi 4584 µg/L um valor muito acima do máximo permitido pelo CONAMA (2005) (Figura 24).



**Figura 24:** Perfil do Ferro em água superficial.

- **Manganês**

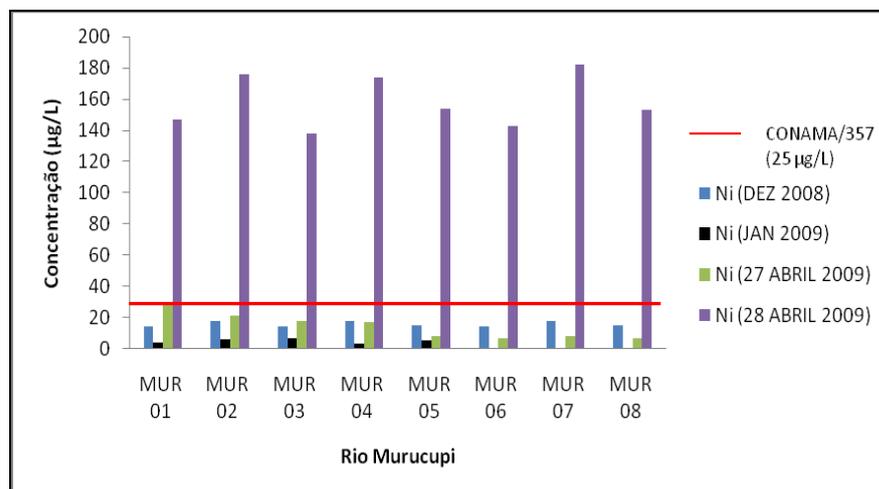
Os valores de Mn ficaram abaixo do preconizado pela legislação CONAMA 357 / 05 em todas as amostragens. Sendo que para o Mn o valor máximo permitido em águas superficiais classe 2 é de 100 µg/L (Figura 25).



**Figura 25:** Perfil do Manganês em água superficial.

- **Níquel**

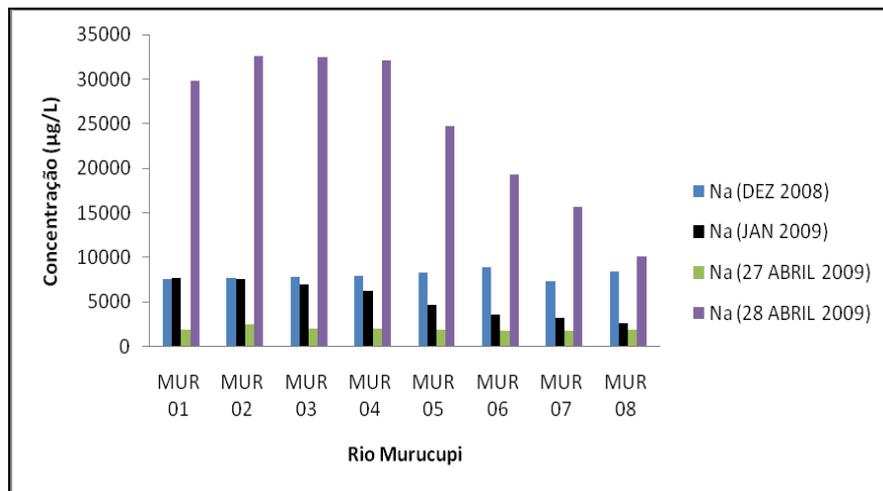
Os teores de Ni nas amostragens de dezembro, janeiro e do dia 27 de abril, estiveram sempre abaixo do preconizado pela resolução 357 (CONAMA, 2005) valor este que é de 25 µg/L. Porém no dia 28 de abril a concentração de níquel aumentou de forma considerável, onde a media encontrada neste dia foi de 158 µg/L bem acima do que prevê a legislação (Figura 26).



**Figura 26:** Perfil do Níquel em água superficial.

- **Sódio**

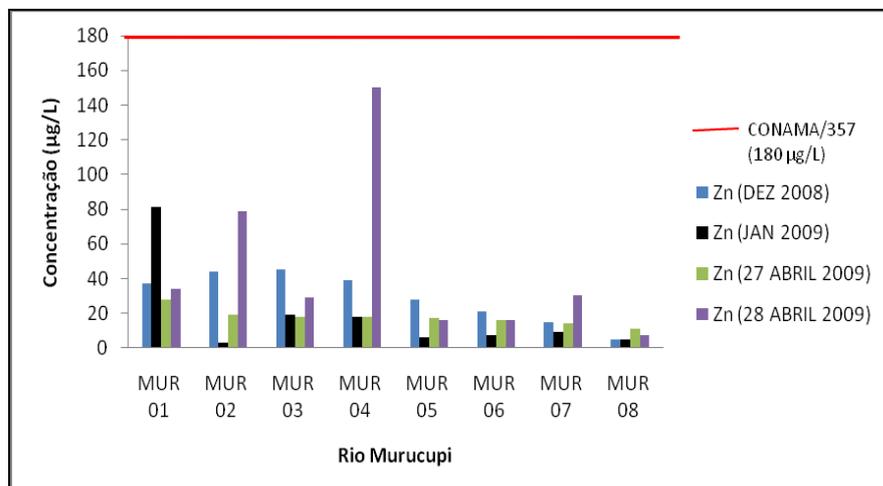
O sódio não possui valor estabelecido na resolução 357 (CONAMA, 2005, mas os altos valores encontrados podem causar danos imediatos aos ecossistemas, alterando a diversidade das espécies e podendo contribuir para o aparecimento de peixes mortos. Vale ressaltar que os níveis elevados de sódio são um indicativo indireto do lançamento de resíduos ricos em soda cáustica no rio Murucupi (Figura 27).



**Figura 27:** Perfil do Sódio em água superficial.

- **Zinco**

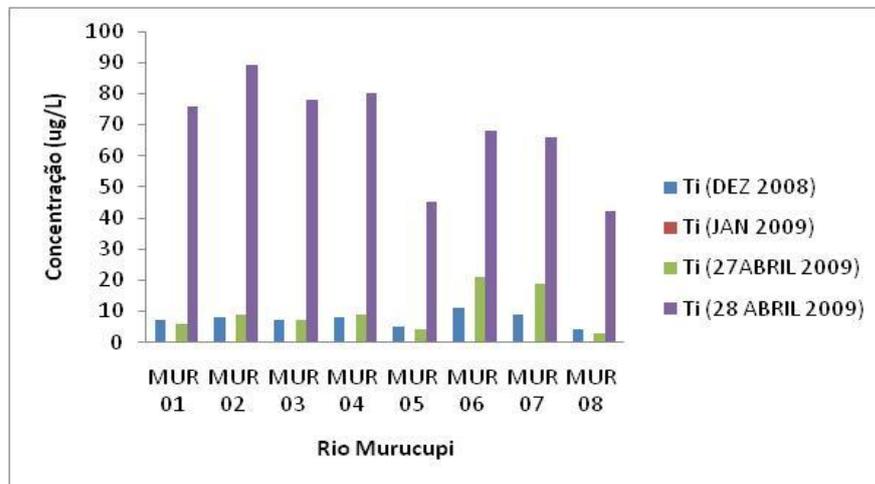
Os valores de Zn ficaram abaixo do preconizado pela resolução 357 (CONAMA, 2005) em todas as amostragens. Sendo que para o Zn o valor máximo permitido em águas superficiais classe 2 é de 180 µg/L (Figura 28).



**Figura 28:** Perfil do Zinco em água superficial.

- **Titânio**

O elemento titânio não possui valor estabelecido na resolução 357/05 (CONAMA, 2005) seus valores antes do vazamento se mantera estável, sendo o titânio um dos constituintes da lama vermelha, este fato foi preponderante para a mudança de comportamento presenciada no dia 28 de abril de 2009 (Figura 29).



**Figura 30:** Perfil do Titânio em água superficial.

### 8.1 ANÁLISES DE CORRELAÇÃO NOS METAIS EM ÁGUA SUPERFICIAL DO RIO MURUCUPI EM BARCARENA-PA

Na amostragem realizada em dezembro/08, nos mostra a formação de alguns pares com bom índice de correlação ( $r > 0,50$ ) e boa significância ( $p < 0,05$ ) e são representados pelos valores marcados em vermelho. Os pares (Al-Mn, Fe-Na, Mn-Na, Pb-Mn e Al e Zn) apresentaram bom índice de correlação e significância menor que 5%, mostrando a característica do rio, o par Mn-Pb nos mostra a contribuição do esgoto sanitário que é lançado em seu leito (Tabela 18).

**Tabela 18:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em dezembro de 2008.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
Cd	0,200	1									
Cr	-0,108	0,070	1								
Cu	0,169	0,331	0,117	1							
Fe	0,828	-0,014	-0,123	-0,170	1						
Mn	0,771	-0,016	0,022	0,394	-0,669	1					
Na	0,993	0,259	-0,042	0,186	0,775	0,790	1				
Ni	-0,006	-0,149	-0,275	0,239	-0,238	-0,012	-0,013	1			
Pb	0,979	0,239	-0,059	0,163	0,838	0,738	0,965	0,006	1		
Ti	0,110	-0,404	0,349	-0,444	0,143	-0,544	0,146	0,171	0,028	1	
Zn	0,591	-0,012	-0,101	0,611	0,277	-0,270	0,592	0,560	0,512	0,224	1

Na amostragem realizada em janeiro/09, nos mostra a formação de alguns pares com bom índice de correlação ( $r > 0,50$ ) e boa significância ( $p < 0,05$ ) e são representados pelos valores marcados em vermelho. Estes pares apresentaram bom índice de correlação e significância menor que 5%, o par Al-Fe apresenta forte correlação ( $r > 0,90$ ), mas sua significância foi maior que 5 %, desta forma este par não foi considerado neste estudo (Tabela 19).

**Tabela 19:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em janeiro de 2009.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
Cd	0,896	1									
Cr	0,893	0,878	1								
Cu	0,815	0,687	0,829	1							
Fe	0,916	0,843	0,835	0,912	1						
Mn	0,496	0,372	0,365	0,788	0,755	1					
Na	0,787	0,701	0,674	0,911	0,943	0,912	1				
Ni	0,451	0,357	0,174	0,565	0,634	0,842	0,752	1			
Pb	0,479	0,525	0,173	0,141	0,517	0,323	0,439	0,576	1		
Ti	0,111	-0,087	0,011	0,036	0,432	-0,125	-0,066	0,010	0,256	1	
Zn	0,311	0,675	0,518	0,865	0,643	0,874	0,187	0,887	0,047	0,098	1

Na amostragem realizada em 27 de abril/09, nos mostra a formação de alguns pares com bom índice de correlação ( $r > 0,50$ ) e boa significância ( $p < 0,05$ ) e são representados pelos valores marcados em vermelho. Estes pares apresentaram bom índice de correlação e significância menor que 5%, nesta amostragem verifica-se pouca mudança no ambiente quando comparamos com as amostragens anteriores, mostrando a característica do rio (Tabela 20).

**Tabela 20:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em 27 de abril de 2009.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
<b>Cd</b>	0,144	1									
<b>Cr</b>	0,567	0,302	1								
<b>Cu</b>	-0,121	0,934	0,287	1							
<b>Fe</b>	0,216	0,413	0,679	0,551	1						
<b>Mn</b>	0,317	0,857	0,622	0,772	0,507	1					
<b>Na</b>	-0,184	-0,004	0,494	0,199	0,377	0,171	1				
<b>Ni</b>	0,083	0,723	0,649	0,814	0,626	0,692	0,563	1			
<b>Pb</b>	-0,125	-0,179	0,279	0,009	0,407	-0,072	0,832	0,237	1		
<b>Ti</b>	0,167	-0,069	0,018	0,029	0,553	-0,276	-0,093	0,015	0,283	1	
<b>Zn</b>	0,269	0,851	0,659	0,874	0,764	0,861	0,296	0,891	0,080	0,120	1

Na amostragem realizada no dia 28 de abril/09, coleta realizada um dia após o evento, nos mostra a formação de alguns pares com bom índice de correlação ( $r > 0,50$ ) e boa significância ( $p < 0,05$ ) e são representados pelos valores marcados em vermelho estes pares podem estar relacionado ao transbordo da bacia de sedimentação de bauxita que mudou a característica do rio Murucupi (Tabela 21).

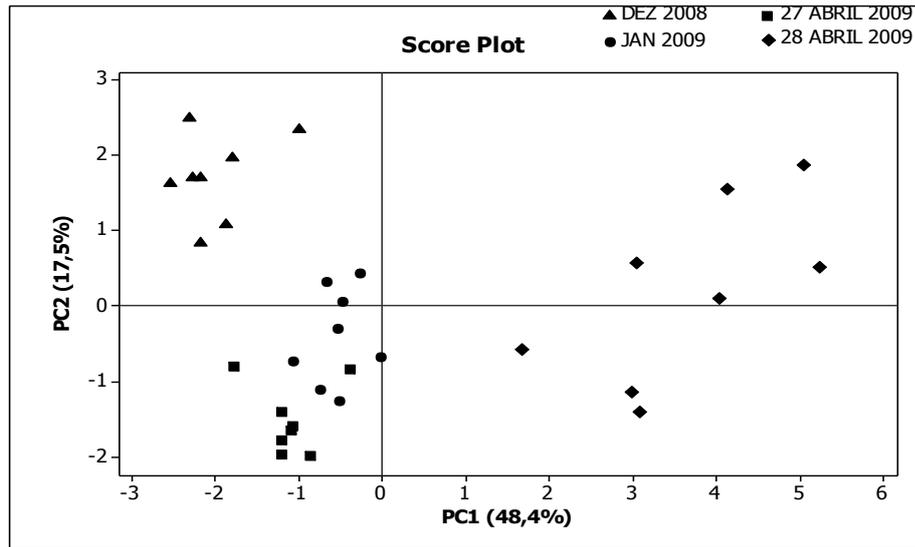
**Tabela 21:** Matriz de correlação entre os parâmetros analisados em água superficial, em 28 de abril de 2009.

	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
<b>Cd</b>	0,404	1									
<b>Cr</b>	-0,108	0,016	1								
<b>Cu</b>	0,169	0,366	0,117	1							
<b>Fe</b>	0,828	0,160	-0,123	-0,170	1						
<b>Mn</b>	0,771	-0,163	0,022	0,394	-0,669	1					
<b>Na</b>	0,993	0,454	-0,042	0,186	0,775	0,790	1				
<b>Ni</b>	-0,006	-0,137	-0,275	0,239	-0,238	-0,012	-0,013	1			
<b>Pb</b>	0,979	0,439	-0,059	0,163	0,838	0,738	0,965	0,006	1		
<b>Ti</b>	0,110	-0,399	0,349	-0,444	0,143	0,544	0,146	0,171	0,028	1	
<b>Zn</b>	0,591	0,114	-0,101	0,611	0,277	-0,270	0,592	0,560	0,512	0,224	1

## 8.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

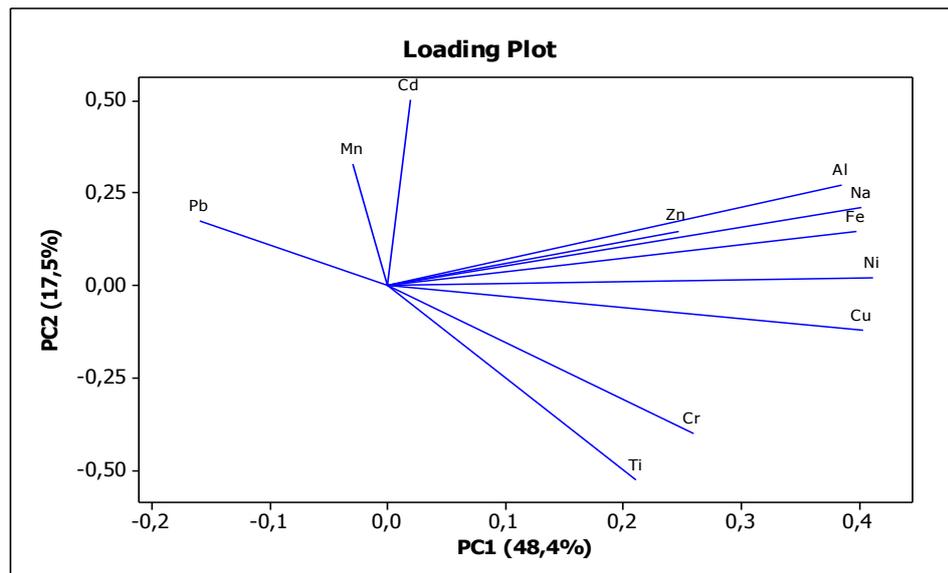
Na análise dos componentes principais, PCAs, foram utilizados apenas as duas primeiras componentes: PC1 e PC2 que contem respectivamente 48,4% e 17,5% da informação, para verificação dos principais grupamentos e sua ordem de distribuição, totalizando 65,9% do universo analisado.

No gráfico dos pesos , Score plot (Figura 30a) observa-se que o grupo 1 reúne as amostragens antes do transbordo de lama vermelha e o grupo 2 para a amostragem realizada no dia 28 de abril de 2009.



**Figura 30a:** PCA dos elementos analisados na água superficial - Rio Murucupi em Barcarena, Pará.

Esta separação é evidenciada em decorrência à contribuição dos elementos que tiveram os seus teores aumentados como: Alumínio, cromo, ferro, cobre, níquel, sódio, titânio e zinco como pode ser visualizado na Figura 30b que mostra os loadings dos elementos.



**Figura 30b:** Loading Plot dos elementos analisados na água superficial. Rio Murucupi em Barcarena, Pará.

## 9 DETERMINAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA DA ÁGUA SUPERFICIAL DO RIO MURUCUPI EM BARCARENA NO ESTADO DO PARÁ

As análises dos parâmetros físico-químicos que ocorreram por ocasião das coletas foram: pH, condutividade elétrica, temperatura, oxigênio dissolvido (OD) e sólidos totais dissolvidos (TDS). Essas determinações foram realizadas em campo, logo após os procedimentos de cada coleta, utilizando o equipamento HI9828 (HANNA® - Cluj-Napoca, Romênia) previamente calibrado antes da sua utilização. Nas análises de cor aparente e turbidez, os métodos analíticos empregados para a determinação dos parâmetros analisados obedeceram aos procedimentos e recomendações descritas no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA/ AWWA/WEF, 1998) ou Procedures Manual HACH Spectrophotometer DR-4000. Os resultados dos parâmetros físico-químicos das águas do rio Murucupi estão representados nas Tabelas abaixo.

Os valores determinados foram comparados aos estabelecidos pela Resolução 357/05 (CONAMA) visualizados na Tabela 22.

**Tabela 22:** Parâmetros ambientais segundo a resolução 357 (CONAMA, 2005).

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor máximo permitido Classe 2 (CONAMA 357/05)</b>
<b>pH</b>	6,0 - 9,0
<b>Temperatura</b>	≥ 40 °C
<b>Condutividade</b>	-
<b>TDS</b>	-
<b>OD</b>	≥ 5 (mg/L O <sub>2</sub> )
<b>Turbidez</b>	100 UNT (unidade de turbidez)
<b>Cor</b>	75 mg (Pt/L)

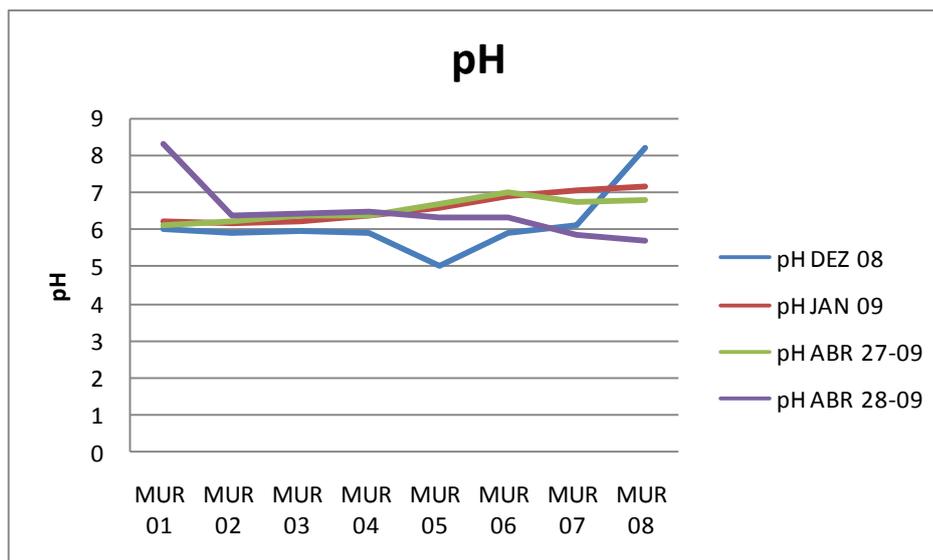
Essa tabela é para águas da categoria Classe 2 que são águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho), à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Segundo a resolução nº 357 (CONAMA, 2005) a classificação dos cursos d'água do território nacional é feita de acordo com os seus principais usos. Como as águas do rio Murucupi que passa por Vila dos Cabanos e deságua no furo do Arrozal, este por sua vez é um afluente do rio Pará, o rio Murucupi é utilizado basicamente ao extrativismo de subsistência da população que mora as margens desse rio, a comparação dos valores determinados foi baseada principalmente nesse critério.

#### 9.1 POTENCIAL HIDROGENIONICO (pH)

A faixa de pH mais adequado para a proteção da vida aquática está entre 6 – 9. Dessa forma, constata-se que no que diz respeito aos valores de pH, as condições não são desfavoráveis à vida aquática no rio Murucupi tendo em vista a leve acidez das águas da região.

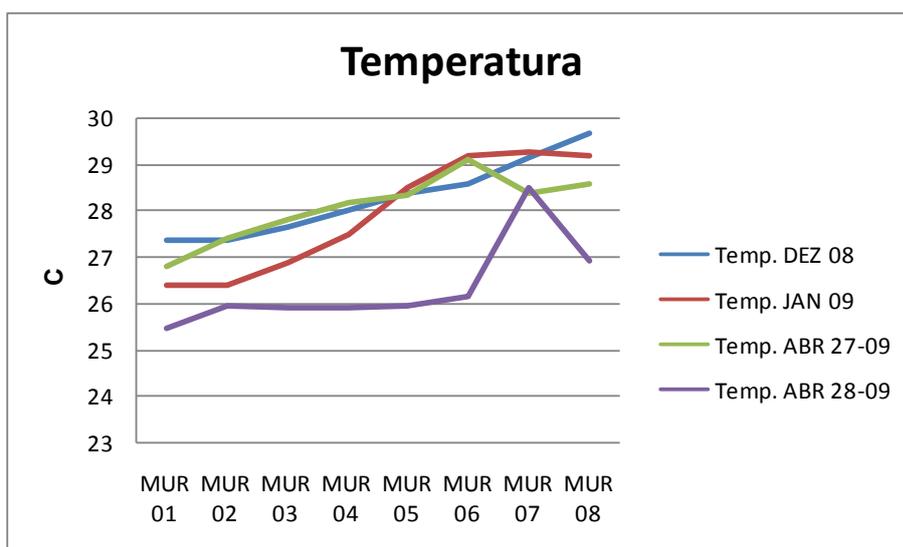
O pH é um parâmetro determinante na solubilidade dos metais, em pH < 5 estes são facilmente solubilizados e tornam as águas mais tóxicas, pois em valores mais elevados de pH os metais tendem a precipitar. Este fato pode justificar teores mais elevados encontrados para alguns metais (Figura 31), que podem ter passado da coluna d' água para os sedimentos no rio Murucupi. O pH observado nas coletas apresentou um valor máximo de 8,32 no dia 28 de abril de 2009 (MUR 01) e um mínimo de 5,01 (MUR 05). Alguns valores encontram-se em não conformidade com o estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05, mas dentro da faixa de pH para as águas superficiais que é de 4 – 9 (SIOLI, 1957). Esses valores são próximos aos encontrados por Pereira *et al.* (1988) em um estudo realizado neste mesmo rio.



**Figura 31:** pH em água superficial do rio Murucupi em Barcarena- PA.

## 9.2 TEMPERATURA

Para a temperatura das águas coletadas não foram observadas grandes variações (Figura 32), pois a mesma manteve-se em um patamar estável, na faixa de 25 a 29 °C, em decorrência da incidência da radiação solar nas águas do rio.

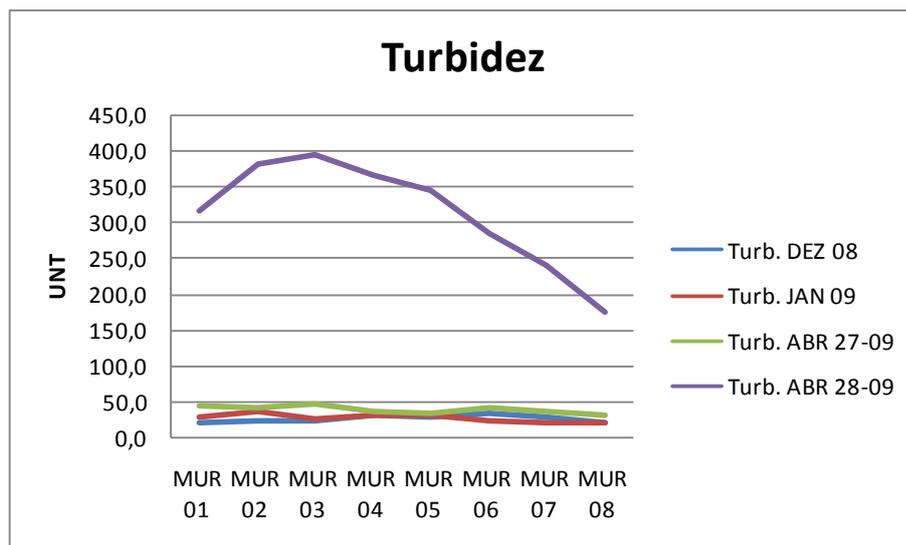


**Figura 32:** Temperatura em água superficial do rio Murucupi em Barcarena, Pará.

Quando ocorrem variações significativas na temperatura, pode diminuir o teor de gases dissolvidos na água, fato que pode afetar as comunidades aquáticas existentes no local. Nas amostragens realizadas no rio Murucupi não houve mudanças significativas na temperatura.

### 9.3 TURBIDEZ

É a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar certa quantidade de água. A turbidez na água é dada pela presença de materiais em suspensão tais como argila, sílica e matéria orgânica. Esse resultado deve-se provavelmente à presença de grande quantidade de detritos lançados no rio (Figura 33), os quais tendem a ficar em suspensão na água. Isto é prejudicial, pois, com o aumento da turbidez, ocorre a redução da zona eufótica, que é a zona de penetração luz onde a fotossíntese ainda pode ocorrer.



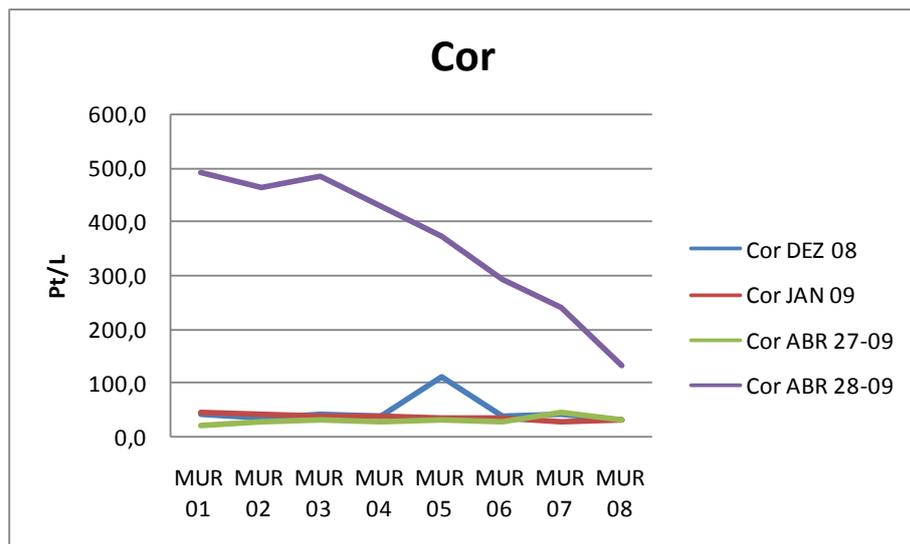
**Figura 33:** Turbidez em água superficial do rio Murucupi em Barcarena, Pará.

Pela análise dos valores obtidos foi observada uma maior variação para a turbidez no período do incidente onde todos os pontos tiveram valores maiores que o preconizado pelo CONAMA (2005), a média das amostras foi de 313,3 UNT. Nas coletas anteriores os valores ficaram dentro do estabelecido pela resolução 357 (CONAMA, 2005, para água classe 2, que é de 100 UNT. Este fato deve estar relacionado à diluição provocada pelas águas pluviais.

### 9.4 COR

A cor é resultante dos processos de decomposição da matéria orgânica que ocorrem no meio aquático, da presença de alguns íons (Fe e Mn), da presença de plânctons, ou ainda compostos orgânicos e inorgânicos de origem industrial ou de outras atividades.

Na determinação da cor, a turbidez da amostra causa interferência, absorvendo também parte da radiação eletromagnética. Esta coloração é denominada aparente, pois é como o ser humano a vê, mas, na verdade, em parte é resultado da reflexão e dispersão da luz nas partículas em suspensão. A diferenciação entre a cor real e a aparente é incrementada pela turbidez que é dada pelo tamanho das partículas. Dessa forma, pode ser generalizado que partículas com diâmetro superior a 1,2  $\mu\text{m}$  causam turbidez, enquanto que partículas coloidais e dissolvidas causam cor (Figura 34).



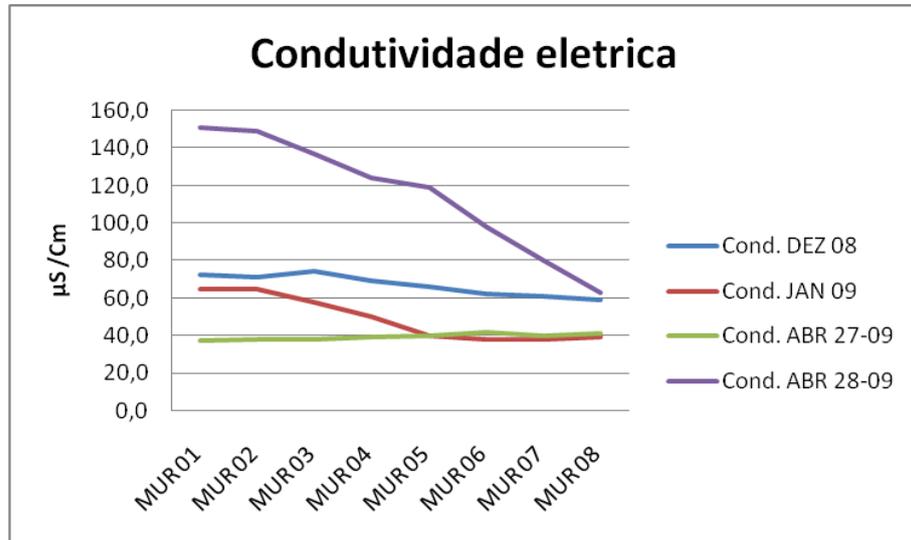
**Figura 34:** Cor aparente em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará.

Todas as amostras coletadas no dia após o incidente apresentaram valores para cor acima do estabelecido pela resolução 357 (CONAMA, 2005 (Figura 37), para águas Classe 2, que é de 75 mg Pt/L. A água do Murucupi apresentou coloração avermelhada, e isso deve estar associado à presença de substâncias provenientes da lama vermelha que transbordou para o leito do rio conferindo esse tipo de coloração.

## 9.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os sais dissolvidos e ionizados presentes na água transformam-na num eletrólito capaz de conduzir a corrente elétrica. Como há uma relação de proporcionalidade entre o teor de sais dissolvidos e a condutividade elétrica, podemos estimar o teor de sais pela medida de condutividade de uma água. A medida é feita através de um condutímetro e a unidade usada no Brasil é a unidade de condutância, Siemens, abreviando-se S (maiúsculo). Para as águas superficiais o

correto seria nos referirmos a microsiemens por centímetro ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Na figura 35 estão representados os valores de condutividade elétrica no rio Murucupi.

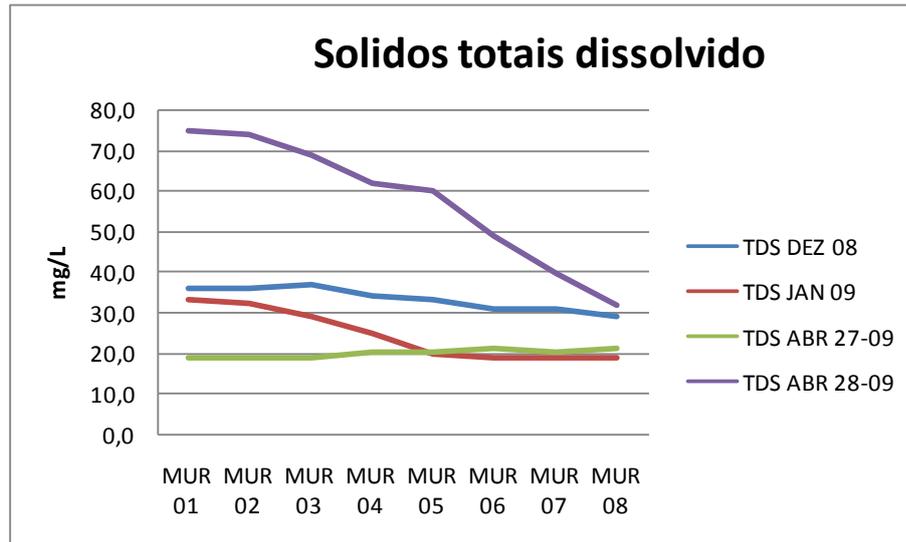


**Figura 35:** Condutividade elétrica em água superficial do rio Murucupi, Barcarena, Pará.

As medidas de condutividade elétrica ficaram entre  $37,0 \mu\text{S}/\text{cm}$  (MUR 01 ABR 27/09) e  $151,0 \mu\text{S}/\text{cm}$  (MUR 03 ABR 28/09). Não existe um valor estabelecido para esse parâmetro na resolução 357 (CONAMA, 2005, mas vale ressaltar que houve um aumento na condutividade elétrica do dia 28 de abril com relação aos valores das amostragens anteriores. Este aumento se deve provavelmente ao transbordamento de lama vermelha, contribuindo assim com a elevação de eletrólitos nas água do rio Murucupi

## 9.6 SÓLIDOS TOTAIS DISSOLVIDOS (TDS)

É a soma dos teores de todos os constituintes minerais presentes na água. As águas subterrâneas tendem a ser mais ricas em sais dissolvidos do que as águas superficiais. As quantidades presentes refletem não somente os substratos rochosos percolados, mas variam também em função do comportamento geoquímico dos compostos químicos envolvidos. Como há sensíveis variações nas composições químicas das rochas, é de se esperar certa relação entre sua composição da água e das rochas preponderantes na área. É necessário, contudo, frisar que o comportamento geoquímico dos compostos e elementos é o fator preponderante na sua distribuição nas águas. A figura 36 representa os valores de sólidos totais dissolvidos (TDS) no rio Murucupi.



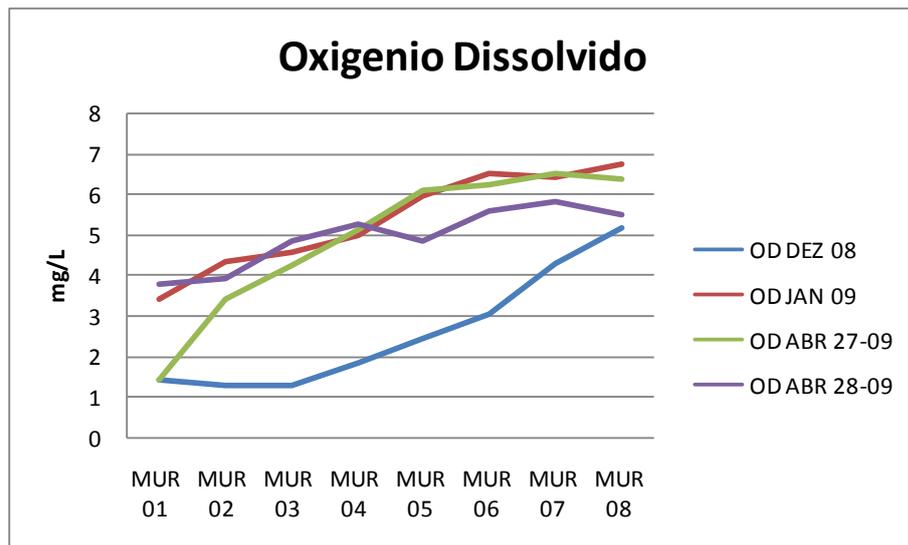
**Figura 36:** Sólidos totais dissolvidos em água superficial do rio Murucupi em Barcarena, Pará.

O valor de TDS é proporcional à condutividade elétrica, logo os maiores valores encontrados foram nas amostras do dia após o incidente, sendo que o maior valor foi de 69,0 mg/L (MUR 03 ABR 28-09) e o menor valor foi na amostra (MUR 01 ABR 27-09). Assim como a condutividade elétrica o TDS não possui um valor estabelecido, ficando a análise correlacionada as amostragens realizadas antes do evento do dia 28 de abril, onde houve um acréscimo nos valores encontrados.

### 9.7 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

O oxigênio dissolvido é usado para verificar as condições aeróbicas de um curso d' água e para controlar processos de aeração e corrosividade da água. Águas com baixos teores de OD afetam a decomposição da matéria orgânica por bactérias aeróbias, a qual é geralmente acompanhada pelo consumo e redução do oxigênio dissolvido na água. Concentrações de oxigênio dissolvido iguais ou superiores a 5 mg/L de oxigênio são consideradas desejáveis e satisfatórias. Do ponto de vista ecológico, o oxigênio dissolvido é uma variável extremamente importante, pois é necessário para a respiração da maioria dos organismos que habitam o meio aquático. Geralmente o oxigênio dissolvido se reduz ou desaparece quando a água recebe grandes quantidades de substâncias orgânicas biodegradáveis encontradas, por exemplo, nos esgotos domésticos. Assim, quanto maior a carga de matéria orgânica, maior o número de microorganismos decompositores e conseqüentemente, maiores o consumo de oxigênio.

Os efluentes das fábricas de papel e celulose originam substâncias orgânicas em suspensão e dissolvidas, sob a forma de componentes da madeira solubilizados e de fibras descarregadas do processamento da celulose e do papel, as quais exercem efeitos deletérios, como degradação do oxigênio devido à oxidação biológica dessas substâncias e produção de maus odores devido à redução biológica na ausência de oxigênio. Na figura 37 estão representados os valores de Oxigênio dissolvido (OD) no rio Murucupi.



**Figura 37:** Oxigênio dissolvido em água superficial do rio Murucupi em Barcarena- PA.

As amostras da coleta realizada em dezembro/08 apresentaram valores abaixo do mínimo estabelecido para água de Classe 2, ou seja, abaixo de 5 mg/L, o que caracterizou ambientes em condições de anaerobiose, exceto o ponto MUR 08 que teve um teor de 5,16 mg/L O<sub>2</sub>. Na amostragem de janeiro somente as amostras (MUR 01, MUR 02 e MUR 03) tiveram um teor abaixo do recomendado pelo CONAMA. No dia 27 de abril o teor de oxigênio dissolvido obtido nas águas do rio Murucupi foi de 1,43 mg/L (MUR 01) a 6,53 mg/L (MUR 07). Enquanto no dia 28 de abril as amostras MUR 01, MUR 02, MUR 03 e MUR 05 ficaram fora do estabelecido pelo CONAMA 357/05 para águas classe 2. Pode ser notado nas amostragens realizadas no rio Murucupi, que a medida que os pontos foram se aproximando do furo do Arrozal, o teor de oxigênio dissolvido foi aumentando gradativamente podendo estar relacionado à grande movimentação das águas provocada pela influência do furo do Arrozal, um rio de maior fluxo de água, propiciando a aeração dessas águas.

## 10 CONCLUSÕES

O surgimento e desenvolvimento de centros urbanos, industriais e agrícolas próximos aos ambientes aquáticos tem sido o principal fator de deterioração da qualidade da água dos mesmos. O uso inadequado dos recursos hídricos tem acarretado, não somente sérios danos ao ecossistema, mas também a toda a área da bacia hidrográfica na qual estão inseridos. O aumento no suprimento e disponibilidade de nutrientes na água afeta a produção primária, modificando as condições ambientais. A avaliação das condições ambientais utilizando variáveis físicas e químicas principalmente nutrientes e metais, observadas na água superficial e biodisponibilidade do sedimento é uma importante ferramenta não só para o conhecimento da distribuição dos metais no ecossistema, e seu perfil em função do tempo, como também para o balizamento de medidas a serem tomadas para melhorar e preservar a qualidade ambiental e proteger a saúde da população nas áreas circunvizinhas. Os resultados das análises efetuadas nos pontos de monitoramento são um reflexo da porcentagem de área preservada existente, da utilização do recurso hídrico como depositário direto das atividades desenvolvidas próximas as áreas de captação. Em função dos resultados encontrados e das discussões até este ponto sobre os estudos da concentração dos elementos na água superficial a e a biodisponibilidade podemos concluir:

- Com base nas correlações apresentadas para alguns pares de metais, como Al-Fe, Al – Na, Fe - Na, com valores acima de 0,60 supõem-se que esses metais podem estar sofrendo iguais mecanismos de enriquecimento no meio.
- Outras correlações observadas confirmam que outros metais podem estar associados aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn
  - A partir de observações dos teores dos metais no sedimento de fundo, pôde-se perceber a seguinte ordem de contribuição destes para o meio, Al > Fe > Zn > Cu > Pb > Cr > Na > Ti > Mn > Ni > Cd.
- Com relação aos teores dos metais pesados, verificou-se um aporte para os sedimentos, com maiores índices observados no dia 28 de abril de 2009, dia posterior ao transbordamento da bacia de sedimentação, tendo o cromo apresentado as menores contribuições para esses sedimentos.

- Entre os metais analisados no sedimento de fundo, verificou-se que o teor de Fe, quando comparado aos valores da EPA, foi o que se apresentou acima dos padrões estabelecidos na literatura, para ambiente impactado para esse metal.
- O Igeo foi utilizado como um dos parâmetros de avaliação para o sedimento de fundo e constatou-se que os elementos cádmio e zinco tiveram valores entre as classes 1 a 5. Sendo que para os outros elementos o índice ficou com valores negativos, portanto não poluído.
- Durante o escoamento dos resíduos de lama vermelha no rio Murucupi, o valor de alumínio apresentou um significativo aumento na sua concentração na água superficial e no sedimento de fundo.
- O alto teor de Al e Fe encontrado na água superficial e no sedimento de fundo do rio Murucupi provém da produção de alumina próximo a nascente do rio. Cobre e Níquel também apresentaram elevadas concentrações nessa região.
- A partir das análises de água, e considerando os níveis de oxigênio dissolvido, quando comparados a outros parâmetros químicos, pode-se perceber que seus teores encontram-se abaixo dos estabelecidos para as águas de Classe 2, evidenciando um nível de poluição preocupante para as águas do rio Murucupi em vista de suas margens estarem sendo projetadas, para servir como suporte para plantio, por parte das famílias que residem às proximidades do mesmo.
- Alguns elementos (Cd, Cu, Mn, Ni e Ti) tiveram teores abaixo do limite de detecção na água superficial.
- A partir das análises de água, e considerando os níveis de oxigênio dissolvido, quando comparados a outros parâmetros químicos, podemos perceber que seus teores vão aumentando a medida que vão se aproximando do furo do Arrozal. Isto se deve a influência do Arrozal junto ao Murucupi.
- A análise dos Componentes Principais na água superficial e no sedimento nos mostra que houve uma alteração nas características do rio Murucupi,

pois é fácil de observar a definição de dois grupos distintos, um com as amostragens realizadas antes do derramamento de lama vermelha e outro depois do transbordo de lama vermelha.

- O rio Murucupi, é um dos principais afluentes da bacia hidrográfica do rio Pará e avaliando seus sedimentos e a água superficial foi observada alterações significativas em alguns parâmetros ambientais avaliados, principalmente em virtude da proximidade deste rio com a indústria de beneficiamento de bauxita.

## REFERÊNCIAS

- AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. A Study of different analytical extraction methods for non-detritical heavy metals in aquatic sediments. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 17, p. 595-602, 1977.
- ALAEJOS, M. S.; ROMERO, C. D. Analysis of selenium in body fluids. A review. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 227-257, 1995.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. New York: Jonh Wiley. 1995, 339p.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of wast water**. 19. ed. Washington, 1998.
- BAIRD, C. **Quimica Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 622p.
- BAISCH, P. R. M.; MIRLEAN, N. F.; LIMA, G. T. N. P. Protocolos de coleta e analise dos sedimentos e material em suspensão. **Log/degeo – FUR RioGrande/RS**. 2003.
- BOWEN, H. J. **Environmental Chemistry of the Elements**. London: Academic Press, 1979, p. 273.
- BRABO, E. S.; LIMA, M. O., SANTOS, J. G.; JESUS, I. M.; FERREIRA, H.S. **Relatório Técnico: Avaliação Técnica sobre o Fenômeno da Mortandade de Peixes Ocorrido no dia 23/06/03 na Praia de Itupanema no Município de Barcarena, Estado do Pará**. Instituto Evandro Chagas, Belém, Pará. 06/2003.
- BRABO, E. S.; LIMA, M. O.; SANTOS. **Relatório Técnico: Avaliação do Impacto no rio Murucupi em decorrência do Transbordo de Efluentes da Bacia de Rejeitos Sólidos da ALUNORTE no Município de Barcarena-Pa**. Instituto Evandro Chagas, Belém, Pará. 06/2003.
- BRAGA, N. A.; Ferreira, N. G.; Cairo, C. A. A. **Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó**. Quím. Nova, vol.30, São Paulo, 2007.
- BRAILE, P. M; CAVALCANNTI, J. E. W.A . **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB,1993.
- BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- CALMANO, W.; AHLF, W.; FOSRSTNER, U. **Sediment quality assessment: Chemical and biological approaches**. Berlin: Spring-Verlag, 1996.
- CANTO, E. L. **Minerais, minerio e metais: de onde vem pra onde vão?** São Paulo: Moderna, 1997. p. 96-102.
- CARDOSO, A. G. A., Distribuição de metais em sedimentos na Baía da Ribeira, Angra dos Reis – RJ. Brasilia, Universidade de Brasilia – Instituto de Geociencia, Dissertação de mestrado, 2000. 148p.

CASSARETT, L. J. DOULL, J. **Cassarett and Doull's Toxicology**: the basic science of poison. New York: Mc Graw-Hill, 1995, 111p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Normalização técnica NT- 07**: análises físico-química de águas. São Paulo, 1978.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Guia de coletas e preservação de amostras de água**. São Paulo, 1988.

CERK, T.; GORENC, D.; GORENC, B. Ion Chromatographic Determination of Select Anions in Mineral Waters. **Anal. Letters**, v. 26, n. 1, p. 2701-2710.1993.

CLEMENT, R. E.; YANG, P.W. Environmental Analysis. Review. **Anal. Chem.**, v. 69, p. 251, 1995.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Ministério do Meio Ambiente – **Resolução Nº. 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Diretrizes Ambientais para o seu Enquadramento, bem como Estabelece as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes. 2005. 23p.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático, São Paulo-SP. **Química Nova**, v. 25, n. 3, 2002.

CUNHA, F. G.; MACHADO, G. J. Manual simplificado sobre os procedimentos de coleta de água superficial e de consumo domestico , CPRM, Serviço geológico do Brasil, 2003.

DIONEX CORPORATION. **Apresentação sobre Cromatografia de Íons**: Métodos Oficiais. 1998.

DIONEX CORPORATION. **User's Guide of Anions Self-Regenerating Suppressor Controller**, 1993a.

DIONEX CORPORATION **User's Guide of Cation Self-Regenerating Suppressor Controller**, 1993b.

DUARTE, R. G. Coleta e Tratamento de Resíduos Líquidos de Pequenas Comunidades. In: CONGRESSO BRASIEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 1977, Belo **Anais...** Horizonte: SBES, p. 72-77, 1977.

EDIGTON, D. H.; ROBBINS, J. A. 1976. Records of lead deposition in lake Michigan Sediments Since 1800. **Environ. Sci. Technol.**, v. 10, p. 266-273, 1976.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Quality Assurance**: Handbook for Air polution measurements. Sistem, ambient airs specific methods. v. I and II, 1987.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Handbook of Remediation of Contaminates Sediments** – 625/6-91/028, 1991.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de Liminologia**. 2. ed. Rio de Janeiro. Interciência; FINEP, 1988, 575 p.

FERNANDES, H. M., AZEVEDO, H. L. P.; BARCELLOS N. C. Investigação da Poluição do Arroio Pavuna, RJ, por metais pesados, através do uso de sedimentos como parâmetro geoquímico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1987, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: SBGQ, 1987. v. 2. p. 171-183.

FERREIRA, M. M. C; ANTUNES, A. M; MELGO, M. S; VOLPE, P. L. O. **Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial**. Quím. Nova, vol.22, n.5, São Paulo, 1999.

FORSTNER, U. SALOMONS, W. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: Assesment of sources and intensities. **Environ. Technol. Letters**, v. 1, p. 494-505, 1980.

FOSRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin: Spring-Verlag, 1983. 486p.

FRANKENBERGER, W. T. JR.; MEHRA, H. C.; GJERDE, D. T. Environmental Applications of Ion Chromatography – Review. **J. Chromatogr.**, v. 504, p. 211-245, 1990.

FUNDAÇÃO DE AMPARO A TECNOLOGIA DO MEIO AMBIENTE (FATMA). Presença de metais pesados na bacia de Babitonga, Santa Catarina: Fatma, 1981. p 47-53.

GARCIA. M; PAGE, A. L. Sorption of trace quantities of cadmium by soils with different and mineralogical composition. **Water Air & Soi Pollution**, v. 9, n. 3, p. 289-299, 1978.

GIBBS, R. J.; KONWAR, L. Coagulation and settling of Amazon river suspended sediment. **Cont. Shelf Res.**, v. 6, p. 127-149. 1986.

HAMMOND, P. B.; FOULKES, E. C. Metal in toxicity in man and animals. In: SIGEL, H. **Metal ions in biological systems**. New York: Marcel Dekker, 1986. v.20, p. 157-200.

HANSEN.L. D., RICHTER, B. E.; ROLLINS, D. K.; LAMB, J. D.; TEATOUGH, D. J. Determination of Arsenic and Sulfur Species in Environmental Samples by Ion Chromatography. **Anal. Chem.**, v. 61, n. 6, p. 633-637, 1979.

HEM, J. D. **Study and interpretation of the chemical characteristic natural water**. 2<sup>nd</sup> ed. Washington: Governement Printing Office, 1970, 1473p.

HOROWITZ, A. J. **Trace Metal Analysis of Rocks and Sediments by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy**. Varian Instruments at Work, AA-64. 1986.

HOOVER, T. B.; YAGER, G. Determination of Trace Anions in Water by Multidimensional Ion Chromatography. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 221-225, 1984.

HUTCHINSON, G. E.; WOLLACK, A.; SETLOW, J. K. The metal contaminated aquatic sediments. **J. Sci. Am.**, v. 29, p. 241-533, 1943.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Censo demográfico da Região. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em <http://www.ibge.gov.br>. 2007.

JARDIM, W. F. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. **Cien. Hoje**, v.7, p. 78-79, 1988.

KABATA, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3rd ed. Boca Raton London New: CRC Press, 2000.

KIENKIS, I. Zinc. In: ALLOWAY. B. J (Ed). **Heavy metals in soils**. New York: Jonh Willey, 1990. p. 261-279.

KLAUE, B.; BLUM, J. D. Trace Analyses of Arsenic in Drinking Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: High Resolution versus Hydride Generation. **Anal. Chem.**, v. 71, p. 1408-1414, 1999.

KOWALSKI, B.R., BENDER, C.F.; **Journal of the American Chemical Society**, **1972**, p.94:5632–5637.

KRAUSKOPF, K. B. **Introduction to geochemistry**. New York, St. Louis, San Francisco McGraw-Hill, 358p. 1972.

LACERDA, L. D.; PAUL, F. C. F.; OVALLE, A. R. C.; PFEIFFER, W. C.; MALN, O. Trace Metals in Fluvial Sediments of the Madeira River Watershed, Amazon, Brazil. **Sci. Total Environ**, v. 97/98, p. 525-530, 1990.

LAPEDES, D. N. **Dictionary of Scientific and Technical Terms**. 2. ed. New York, McGraw-Hill, 1974. p.1634.

LEE, G. F. Role of hydroxous metal oxides in the transport of heavy metals in the environment In: KRENDKEL, P. A. (Ed.) **Heavy metals in the aquatic environment**. Oxford: Pergamon Press, 1978, p. 137-147.

LEE, G.; HAAK, K. **On-Line Monitoring of Transition Metals in Wastewater**. Dionex Corporation, 1178p. 1988.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

LEPP. N. W. **Effect of heavy metal pollution on plants**. New York: Applied Science, 1981.

LICHT, O. A. B. **A geoquímica Multielementar na gestão ambiental: Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antropicas da paisagem, áreas favoráveis a prospecção mineral e regiões de risco para a saúde do estado do Paraná, Brasil**. 2001. 236f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

LINDON, J.C., HOLMES, E., NICHOLSON, J.K.; **Pattern recognition methods and applications in biomedical magnetic resonance**. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2001, 39: 1–40.

LORING, D. H; RANTALA, R. T. T. Manual for the geochemical of marine sediments and suspended particulate matter. **Earth Sci. Review**, v. 32, p. 235-283, 1992.

MAHAN, B. H. **Quimica**: um curso universitario. 4. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1995. p. 396-452.

MEET MINITAB RELEASE 15 FOR WINDOWS, Revised Printing, Printed in the USA, 2007.

MENEZES, L. B C. **Caracterização biogeoquímica de ecossistemas Amazônicos: rios e lagos selecionados da microrregiões bragantina do salgado e guajarina, Belém-PA**. 1999. 165f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 1999.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. Heavy metals in the natural waters. New York: Springer, 1984, 328p.

MOREIRA, R. C. A., Referencia geoquímica regional para interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranaú – DF. Brasília, Universidade de Brasília – Instituto de Geociências, Dissertação de Mestrado, 2002. 94p.

MOSKO, J. A. Automated Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 629-633. 1984.

MOU, S. Environmental Application of Ion Chromatography in China. **J. Chromatog.**, v. 546, p. 317-324. 1991.

MOZETO, A. A.; ALBUQUERQUE, A. L. S. Biogeochemical Properties at the Jataí Ecological Estation Wetland (Mogi-Guaçu River, São Paulo, SP), **Ciênc. Cult.** v. 49, n. 1/2, p. 25-33. 1997.

MULLER, G. Schwemetalle in Den Sedimenten Des Rheins – Veranderugem Seit 1971. Um Schau In Wissenschaft und Technik, p. 778 – 783. 1979.

NGUYEN, VAN DY. (1996). Ion Chromatographic Determination of Trace Anions and Cations in High-Purity Water. **Fresen. J. Anal. Chem**, v. 354, p. 738-741, 1996.

NHAM, T.; BRODIE, K. Arsenic in soil and coal fly ash by Zeeman graphite furnace and vapor generation. **Varian Instruments at Work**, AA-87. 1989

NOVIC, M.; LECNIK, B.; HUDNIK, V.; PIHLAR, B. Carbonate Interferences by ion Chromatographic Determination of Anions in Mineral Waters. **J. Chromatogr.**, v. 764, p. 249-256, 1997.

NRIAGU, J. O.; HOLDWAY, D. A.; COKER, R. D. Biogenic Sulfur and the Acidity of Rainfall in Remote Areas of Canada, **Science**, v. 237, 1189-1192, 1987.

OHLWEILER, O. A. **Química Inorganica**. São Paulo, EDUSP, 1972. p. 298-310.

OSSANA, J. Efeitos dos metais pesados na saúde. In: SEMINÁRIO SOBRE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS, 1980, Brasília. **Resumos...** Brasília: 1980. p. 103-128.

PEREIRA, S. F.; LIMA, W. N.; KOBAYASHI, C. N. Abordagem preliminar sobre a utilização de sensores biogeoquímicos sobre a avaliação de poluição hídrica: Bacia de Drenagem de Belém/Pa). In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA. 1988, Belém. **Anais..** Belém: UFPA, 1988, p. 206-225.

PHIPPS, P. A. Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. In: **Effect of heavy metal pollution on plants**. New York: Applied Science, 1981. p 1-54.

PINHEIRO, R. V. L. **Estudo Hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará** – Belém (PA). 1987. 163f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, Belém, 1987.

PIRES, M. A. F. **Aplicação da Cromatografia de Íons no Controle de Materiais de Interesse Nuclear**. 1989. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1989.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO (PNUD). **Relatorio de desenvolvimento humano**, 2000.

RASMUSSEN, L.; ANDERSEN, K. J. **Environmental Health and Human Exposure Assessment**. Geneva: WHO, 2002.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo. McGraw – Hill, 1994. v. 2, p. 1048-1060.

SALOMONS, W.; FORSTNER, V. **Metals in the hydrocycle** Berlim: Springer- Verlag, 340p. 1984.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. **Bauxita: Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações Pág. 279 a 304**. CETEM, Rio de Janeiro, 2005.

SANTOS, E. C. O.; BRABO, E. S.; SÁ, L. L. C.; LIMA, GIRARD, R.P.M. **Relatório Técnico da Avaliação da Mortandade de Peixes no Rio Murucupi Ocorrida no dia 04/04/03, no Município de Barcarena – Estado do Pará**. Belém: Instituto Evandro Chagas, 2003.

SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R.; **Chemometrics, John Wiley & Sons**: New York, 332p., 1986.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5. ed. New York: Saunders College, 1998. 848p

SILVA, M. R. C. Estudos de sedimentos da bacia hidrografica do Mogi – Guaçu, com ênfase na determinação de metais. São Carlos, USP – Instituto de Química São Carlos, Dissertação de mestrado, 2002. 113p.

SILVERIO, P. F.; NASCIMENTO, M. R. L.; MOZETO, A. P. Valores – guia de qualidade de sedimentos de ambientes aquáticos continentais e valores de referência de metais e metalóides em sedimentos. In: Metodos de coleta, analise fisico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos, 2006. 71-89p.

SIOLI, H. Valores de pH de águas amazônicas. **Bol. Mus. Paraense Emílio Goeldi**. v. 1, p. 27-41, 1957.

SOARES, M. C. C.; MIZUSAKI, A. M. P.; GUERRA, T.; VIGNOLI, M. L. **Análise geoquímica dos sedimentos de fundo do Arroio do Salso**, Porto Alegre – RS, Brasil. Pesquisa em geociências, 2004. 39 – 50p.

SPERLING, M. VON. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2 ed. 1995.

THOMAS, R. L. A Protocol for the selection of process oriented remedial options to control in situ sediments contaminants. **Hidrobiologia**, v. 149, p. 247-258, 1987

TSALEV, D. L. **Atomic Absorption spectrometry in occupational and environmental health practice**. Flórida: CRC Press. 1983. v.1, p. 87-187.

TUREKIAN, K; WEDEPOHL, K. H. Distribuiton of the elements in some major units of the Earth's crust. **Geol. Soc. Am. Bull.**, v. 72, p. 175-191, 1961.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Contaminated Quality Criteria for Water**. Washington, USEPA, 1976. 1v.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim, VHC, 1985. 505p.

ZAR, J. H. **Biostatistical Analysis**, 3rd ed., Prentice-Hall:, New Jersey, p. 662, 1996.

**APÊNDICES**

## APÊNDICE A – Análise química – Sedimento de fundo

**Tabela 1:** Teores médios de metais em mg/Kg. (Dezembro de 2008)

Pontos	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	8763	1,3	1,9	53	3270	4,1	8954	15,6	9,6	1,5	365,3
MUR 02	6860	1,7	1,8	46	2874	3,3	7897	13,9	8,6	1,0	438,6
MUR 03	6995	1,8	1,9	39	2570	2,9	7655	8,8	7,5	1,3	595,6
MUR 04	9831	1,4	2,0	36	3702	4,5	7898	9,0	7,9	1,7	177,3
MUR 05	10505	1,0	1,7	30	2359	1,3	6867	17,7	6,9	1,5	295,7
MUR 06	8615	1,7	1,6	28	2718	2,4	5786	11,5	4,7	1,6	153,3
MUR 07	8280	0,9	1,3	36	3411	3,6	4329	8,1	3,6	1,4	187,2
MUR 08	8615	0,6	1,0	33	2896	3,8	3564	7,9	3,4	1,4	173,4

**Tabela 2:** Teores médios de metais em mg/Kg. (Janeiro de 2009)

Pontos	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	8533	1,2	1,4	48	3471	2,2	11092	6,3	8,7	9,0	454,6
MUR 02	7926	1,1	1,3	37	3501	1,7	9600	5,1	3,2	5,9	416,2
MUR 03	7681	2,6	1,4	38	2967	1,3	11484	6,1	9,5	8,4	624,1
MUR 04	8696	0,5	1,8	31	3514	2,2	10853	8,0	5,8	9,7	311,3
MUR 05	7956	3,5	1,8	38	1969	0,7	9943	6,7	1,5	6,5	357,0
MUR 06	5981	1,0	1,4	54	2171	0,9	6237	6,8	6,0	6,2	363,8
MUR 07	5489	0,6	1,3	40	2086	0,5	5477	4,9	4,2	4,0	273,5
MUR 08	6112	0,7	1,5	50	2761	0,9	5511	6,5	5,2	5,8	350,9

**Tabela 3:** Teores médios de metais em mg/Kg. (27 de Abril de 2009)

Pontos	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	6586	0,1	1,6	19	3646	3,0	32862	5,0	2,4	1,3	220,7
MUR 02	5758	0,4	1,0	34	3118	3,5	25450	2,0	8,3	1,8	663,5
MUR 03	4695	0,3	1,7	16	3233	2,9	28737	6,6	0,5	1,0	646,8
MUR 04	6918	0,9	0,6	23	3532	3,4	36498	1,2	1,0	2,0	143,4
MUR 05	6665	0,3	3,5	34	4243	5,4	36327	6,1	0,2	1,7	441,9
MUR 06	4535	0,5	0,9	66	2952	4,6	35724	7,8	0,9	1,2	225,5
MUR 07	5450	0,4	0,6	53	4080	4,5	34834	6,7	0,9	1,2	192,4
MUR 08	3465	0,3	1,1	29	2716	3,8	27094	9,4	1,4	0,6	209,0

**Tabela 4:** Teores médios de metais em mg/L. (28 de Abril de 2009)

Pontos	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	82107	4,3	1,4	21	43193	4,4	42852	12,0	10,3	20,6	2699,9
MUR 02	74108	3,5	1,5	17	38370	4,3	33082	4,8	11,7	20,4	1389,4
MUR 03	86988	3,7	2,8	24	43789	4,2	40697	2,2	8,7	27,2	4925,9
MUR 04	73329	3,2	0,6	26	39410	3,5	38802	2,3	21,0	16,7	3938,8
MUR 05	80926	3,9	1,4	17	40082	4,3	42958	4,3	15,4	29,0	4106,0
MUR 06	61773	3,3	0,2	27	39200	5,3	33046	13,8	8,5	19,5	2086,6
MUR 07	71489	4,1	0,7	26	42462	6,7	35422	10,7	6,4	25,5	8128,0
MUR 08	54283	3,1	1,2	40	30942	3,7	33076	8,1	10,9	19,7	1788,4

## APÊNDICE B – Análise química – Água superficial

**Tabela 1:** Teores médios de metais em µg/L. (Dezembro de 2008)

PONTO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	310	0,4	48	71	107	22	7558	14	2	7	37
MUR 02	480	0,7	34	66	107	26	7658	18	4	8	44
MUR 03	255	0,6	36	57	106	17	7859	14	4	7	45
MUR 04	289	0,4	38	59	100	16	7955	18	6	8	39
MUR 05	281	0,5	33	44	98	28	8300	15	1	5	28
MUR 06	270	0,3	42	43	85	11	8888	14	5	11	21
MUR 07	379	0,3	39	33	92	7	7313	18	4	9	15
MUR 08	180	0,3	37	28	116	3	8477	15	2	4	5
LOD	2	0,3	1	2	4	2	2	2	0,5	3	2
CONAMA/357	100	1,0	50	9	300	100		25	10		180

**Tabela 2:** Teores médios de metais em µg/L. (Janeiro de 2009)

PONTO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	538	0,8	23	6	1349	21	7695	4	4	<LOD	81
MUR 02	491	0,5	9	4	1076	32	7525	6	7	<LOD	3
MUR 03	599	0,3	8	5	824	36	7036	7	2	<LOD	19
MUR 04	461	<LOD	8	4	643	27	6193	3	1	<LOD	18
MUR 05	538	0,3	3	<LOD	499	13	4654	5	6	<LOD	6
MUR 06	575	0,4	7	<LOD	295	<LOD	3593	<LOD	2	<LOD	7
MUR 07	478	1	3	<LOD	196	<LOD	3215	<LOD	1	<LOD	9
MUR 08	481	1	5	<LOD	272	<LOD	2654	<LOD	2	<LOD	5
LOD	2	0,3	1	2	4	2	2	2	0,5	3	2
CONAMA/357	100	1,0	50	9	300	100		25	10		180

**Tabela 3:** Teores médios de metais em µg/L. (27 de Abril de 2009)

PONTO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	234	0,6	38	56	344	6	1959	29	1	6	28
MUR 02	146	<LOD	39	32	341	3	2505	21	5	9	19
MUR 03	127	<LOD	45	22	298	3	1985	18	1	7	18
MUR 04	109	<LOD	23	32	307	<LOD	1984	17	1	9	18
MUR 05	127	<LOD	35	24	304	4	1886	8	1	4	17
MUR 06	86	<LOD	23	23	311	<LOD	1755	7	2	21	16
MUR 07	90	<LOD	22	28	302	<LOD	1732	8	1	19	14
MUR 08	76	<LOD	12	23	211	<LOD	1887	7	1	3	11
LOD	2	0,3	1	2	4	2	2	2	0,5	3	2
CONAMA/357	100	1,0	50	9	300	100		25	10		180

**Tabela 4:** Teores médios de metais em µg/L. (28 de Abril de 2009)

PONTO	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Na	Ni	Pb	Ti	Zn
MUR 01	2414	0,3	48	104	4625	9	29769	147	1,3	76	34
MUR 02	2970	1	34	101	6002	6	32549	176	1,5	89	79
MUR 03	2804	1	36	101	5125	6	32512	138	1,3	78	29
MUR 04	2699	<LOD	38	107	4257	10	32164	174	1,2	80	150
MUR 05	1977	0,4	33	102	4125	10	24717	154	1,0	45	16
MUR 06	1465	<LOD	42	99	4534	9	19251	143	0,7	68	16
MUR 07	1039	<LOD	39	101	4625	10	15645	182	0,6	66	30
MUR 08	724	<LOD	37	104	3375	18	10096	153	0,5	42	7
LOD	2	0,3	1	2	4	2	2	2	0,5	3	2
CONAMA/357	100	1,0	50	9	300	100		25	10		180

## APÊNDICE C – Análise físico – química da água

**Tabela 1:** Valores dos parâmetros físico-químico da água no rio Murucupi, Barcarena, Pará, em dezembro de 2008.

PONTO	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µS/cm)	TDS (mg/L)	OD (mg/L)	Turbidez (UNT)	Cor (mg Pt/L)
MUR 01	6,01	27,38	72,0	36,0	1,42	21,0	43,0
MUR 02	<b>5,92</b>	27,36	71,0	36,0	1,29	22,0	37,0
MUR 03	<b>5,93</b>	27,66	74,0	37,0	1,31	23,0	44,0
MUR 04	<b>5,91</b>	28,01	69,0	34,0	1,84	30,0	40,0
MUR 05	<b>5,01</b>	28,39	66,0	33,0	2,42	28,0	112,0
MUR 06	<b>5,89</b>	28,6	62,0	31,0	3,02	33,0	39,0
MUR 07	6,1	29,16	61,0	31,0	4,29	27,0	41,0
MUR 08	8,2	29,68	59,0	29,0	5,16	20,0	32,0

**Tabela 2:** Valores dos parâmetros físico-químico da água no rio Murucupi, Barcarena, Pará, em janeiro de 2009.

PONTO	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µS/cm)	TDS (mg/L)	OD (mg/L)	Turbidez (UNT)	Cor (mg Pt/L)
MUR 01	6,11	26,78	37,0	19,0	1,43	45,0	21,0
MUR 02	6,22	27,39	38,0	19,0	3,41	41,0	27,0
MUR 03	6,36	27,81	38,0	19,0	4,26	47,0	32,0
MUR 04	6,35	28,18	39,0	20,0	5,15	37,0	29,0
MUR 05	6,69	28,33	40,0	20,0	6,11	35,0	32,0
MUR 06	6,97	29,1	42,0	21,0	6,23	42,0	27,0
MUR 07	6,7	28,38	40,0	20,0	6,53	36,0	45,0
MUR 08	6,78	28,58	41,0	21,0	6,37	31,0	30,0

**Tabela 3:** Valores dos parâmetros físico-químico da água no rio Murucupi, Barcarena, Pará, em 27 de Abril de 2009.

PONTO	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µS/cm)	TDS (mg/L)	OD (mg/L)	Turbidez (UNT)	Cor (mg Pt/L)
MUR 01	6,17	26,4	65,0	33,0	3,43	28,0	44,0
MUR 02	6,14	26,42	65,0	32,0	4,33	36,0	41,0
MUR 03	6,21	26,89	58,0	29,0	4,59	26,0	35,0
MUR 04	6,33	27,48	50,0	25,0	5,01	32,0	36,0
MUR 05	6,55	28,52	40,0	20,0	5,98	31,0	32,0
MUR 06	6,87	29,18	38,0	19,0	6,53	23,0	33,0
MUR 07	7,03	29,27	38,0	19,0	6,45	22,0	26,0
MUR 08	7,15	29,19	39,0	19,0	6,75	21,0	29,0

**Tabela 4:** Valores dos parâmetros físico-químico da água no rio Murucupi, Barcarena, Pará, em 28 de Abril de 2009.

PONTO	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µS/cm)	TDS (mg/L)	OD (mg/L)	Turbidez (UNT)	Cor (mg Pt/L)
MUR 01	8,32	25,47	151,0	75,0	3,76	<b>316,0</b>	489,0
MUR 02	6,38	25,96	149,0	74,0	3,89	<b>383,0</b>	460,0
MUR 03	6,45	25,91	137,0	69,0	4,82	<b>395,0</b>	482,0
MUR 04	6,46	25,92	124,0	62,0	5,23	<b>367,0</b>	428,0
MUR 05	6,31	25,95	119,0	60,0	4,82	<b>346,0</b>	371,0
MUR 06	6,34	26,14	98,0	49,0	5,58	<b>284,0</b>	291,0
MUR 07	<b>5,84</b>	28,48	80,0	40,0	5,8	<b>241,0</b>	241,0
MUR 08	<b>5,69</b>	26,91	63,0	32,0	5,46	<b>174,0</b>	132,0

**APÊNDICE D – Registros fotográficos da pesquisa de campo.**



**Figura 1** - Lançamento de esgoto no rio Murucupí, próximo ao MUR 01.



**Figura 2** - MUR 01 – W  $48^{\circ}41'21.2''$  – S  $1^{\circ}31'26.4''$



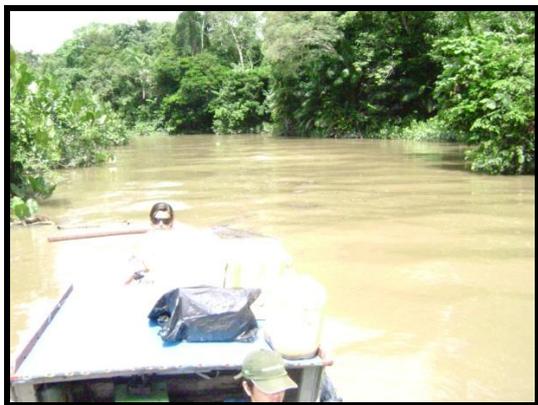
**Figura 3** - MUR 02 – W  $48^{\circ}40'58.2''$  – S  $1^{\circ}31'14.4''$



**Figura 4** - MUR 03 – W  $48^{\circ}40'42.6''$  – S  $1^{\circ}30'57.3''$



**Figura 5** - MUR 04 – W  $48^{\circ}40'22.0''$  – S  $1^{\circ}30'45.6''$



**Figura 6** - MUR 05 – W  $48^{\circ}40'03.9''$  – S  $1^{\circ}30'34.7''$



**Figura** - MUR 06 - W 48°40'20.9" - S 1°30'12.2"



**Figura 8** - MUR 07 - W 48°40'05.8" - S 1°29'51.1"



**Figura 9** - MUR 08 - W 48°40'03.7" - S 1°29'36.3"



**Figura 10** - Coloração das águas do rio Murucupi, Barcarena, Pará, próximo a foz com o Furo do Arrozal no dia 28/04/2009

# 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](#)