



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR As, Cd,
Pb, Cu, Cr e Zn NOS SEDIMENTOS DO
RIBEIRÃO CARDOSO EM NOVA LIMA - MG**

Alisson Luiz Diniz Silva

**Belo Horizonte-MG
2011**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR As, Cd,
Pb, Cu, Cr e Zn NOS SEDIMENTOS DO
RIBEIRÃO CARDOSO EM NOVA LIMA - MG**

Alisson Luiz Diniz Silva

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Janice Cardoso Pereira
Rocha

Banca Examinadora:

Prof^a. Msc. Janice Cardoso Pereira Rocha (orientador)

Prof^a. Dra. Andrea Rodrigues Marques Guimarães

Prof^a. Dra. Lucília Alves Linhares

Monografia aprovada em 21 de junho de 2011

**Belo Horizonte-MG
2011**

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha família, em especial a meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir viver este momento
Aos meus Pais, Antônio Aloísio e Maria de Lourdes por terem me ensinado
como trilhar meu caminho

A minha orientadora, Janice Cardoso, pela confiança e pelo conhecimento
passado

A Lucília e a Andrea por aceitarem participar da banca avaliadora

A todo pessoal da UFOP do Laboratório de Geoquímica Ambiental e do
Laboratório de Fluorescência de Raios X, em especial a Adriana Trópia e a
Aline Kelly

Ao CEFET-MG por toda a minha formação

Aos meus amigos que de forma direta ou indireta colaboraram para a
realização deste trabalho

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS – Espectrometria de absorção atômica por chama
CBHRV – Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas
CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
Eh – Potencial de oxirredução
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAAS - Espectrometria de absorção de fluorescência atômica
GFA-AAS - Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
ICP OES – Espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio
ICO-MS - Espectrometria de massas com plasma de argônio
IGAM – Instituto Mineiro das Águas
pH – Potencial hidrogênio
UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto
USEPA - Environmental Protection Agency of United States
XRF - Fluorescência de raios X

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

	Pg.
Figura 1: Principais resíduos de atividades antrópicas que interagem com os sedimentos	6
Figura 2: Interações do sedimento com o meio	14
Figura 3: Amostrador do tipo tubo para sedimentos superficiais.....	16
Figura 4: Esquema de emissão atômica	24
Figura 5: Área de estudo	29
Figura 6: Ribeirão Cardoso	29
Figura 7: Ponto 1 de amostragem.....	30
Figura 8: Ponto 3 de amostragem.....	31
Figura 9: Quarteamento da amostra.....	32
Figura 10: Peneiramento da amostra.....	32
Figura 11: Máquina de fusão em funcionamento.....	33
Figura 12: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X	34
Figura 13: Parte do ensaio de digestão pseudo total	36
Figura 14: Filtração das amostras da digestão pseudo-total	37
Figura 15: Picos de sinal de arsênio apresentados no ensaio de fluorescência	41
Fluxograma 1: Método 3050B proposto pela USEPA para 1 g de amostra.....	19

LISTA DE TABELAS, QUADROS E GRÁFICOS

	Pg.
Tabela 1: Níveis de concentração de metais pesados em sedimentos segundo a CONAMA nº344 de 2004.....	25
Tabela 2: Valores de alerta para carbono orgânico e nutrientes presentes nos sedimentos segundo a CONAMA nº344 de 2004	26
Tabela 3: Carbono orgânico total no sedimento e valor de alerta.....	39
Tabela 4: Composição (macro) da fração mais fina	41
Tabela 5: Concentração dos metais no extrato de água em comparação com a legislação vigente	42
Tabela 6: Concentração dos metais no extrato de HCl 0,1 mol L ⁻¹ em comparação com a legislação vigente	43
Tabela 7: Concentração dos metais no processo de digestão pseudo total em comparação com a legislação vigente.....	45
Quadro 1 – Classificação granulométrica dos sedimentos.....	5
Gráfico 1: Composição granulométrica dos sedimentos.....	40
Gráfico 2: Concentração de arsênio na extração com HCl.....	44
Gráfico 3: Concentração de cobre na extração com HCl	44
Gráfico 4: Concentração de cádmio na extração com HCl.....	44
Gráfico 5: Concentração de cobre na extração água-régia.....	46
Gráfico 6: Concentração de cádmio na extração água-régia	46
Gráfico 7: Concentração de chumbo na extração com água-régia	47
Gráfico 8: Concentração de crômio na extração com água-régia	47
Gráfico 9: Concentração de arsênio na extração com água-régia.....	47

RESUMO

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR As, Cd, Pb, Cu, Cr e Zn NOS SEDIMENTOS DO RIBEIRÃO CARDOSO EM NOVA LIMA - MG

Na atualidade uma das grandes preocupações é a contaminação do meio ambiente com resíduos provenientes das atividades humanas. O crescimento desordenado de cidades e indústrias aumentou a carga residual dispensada no ambiente principalmente de metais. No Brasil, grande parte dos resíduos das atividades humanas é dispensada no ambiente sem nenhum tratamento prévio. Muitos estudos vêm sendo realizados de forma a se avaliar a contaminação de áreas receptoras dos resíduos antrópicos. Os sedimentos apresentam grande capacidade de adsorção/absorção de contaminantes sendo fonte de estudo para identificação de contaminações. O Ribeirão Cardoso localizado no Quadrilátero Ferrífero recebe grande carga de efluentes provenientes da atividade de mineração e do esgoto do município de Nova Lima. A avaliação do sedimento do ribeirão foi realizada por meio de extrações do sedimento com água, ácido clorídrico diluído e com água régia. Os metais foram quantificados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio e a composição do sedimento por meio de fluorescência de raios X. O estudo mostrou altos níveis de contaminação por diversos metais tóxicos e por arsênio. Os índices elevados de contaminantes podem trazer alterações adversas para toda a biota local, bem como para as populações costeiras.

Palavras-chave: Ribeirão Cardoso, sedimentos, arsênio, metais tóxicos

SUMÁRIO

	Pg.
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 A origem dos sedimentos.....	3
2.2 Composição dos sedimentos	4
2.3 Metais em sedimentos aquáticos	7
2.4 Toxicidade dos elementos em estudo	9
2.4.1 Arsênio (As)	10
2.4.2 Cádmio (Cd)	10
2.4.3 Chumbo (Pb).....	11
2.4.4 Cobre (Cu).....	11
2.4.5 Crômio (Cr).....	12
2.4.6 Zinco (Zn)	12
2.5 Influência do corpo d'água no sedimento	13
2.6 Análise química de sedimentos	15
2.6.1 Técnicas de amostragem de sedimentos	15
2.6.2 Secagem e fracionamento granulométrico	17
2.6.3 Técnicas de abertura da amostra de sedimento	17
2.6.4 Ensaios de disponibilidade de contaminantes metálicos e arsênio	20
2.6.5 Determinação do teor de matéria orgânica	21
2.6.6 Determinação de metais e arsênio	22
2.6.6.1 <i>Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio</i> <i>(ICP OES)</i>	23
2.6.7 Determinação da composição do sedimento.....	24
2.7 Legislação ambiental para sedimentos	25
2.8 Impactos ambientais da contaminação de sedimentos	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Considerações gerais sobre o trabalho	27

3.2 Identificação da área de estudo	27
3.3 Amostragem e tratamento da amostra	30
3.3.1 Amostragem	30
3.3.2 Preparo da amostra	31
3.4 Determinação do teor de carbono orgânico	33
3.5 Composição química do sedimento.....	34
3.6 Ensaio de disponibilidade e determinação da concentração pseudo total de metais e arsênio.....	35
3.7 Quantificação dos metais e arsênio nas frações extraídas.....	37
3.8 Tratamento estatístico dos dados	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Determinação do teor de carbono orgânico	39
4.2 Composição granulométrica do sedimento	39
4.3 Teor de metais e arsênio nas frações extraídas	42
4.4 Impactos ambientais na área de estudo	48
5. CONCLUSÕES.....	49
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
7. ANEXO 1	56

1. INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, o crescimento rápido e desordenado das áreas urbanas vem acarretando em grandes consequências ambientais. A contaminação de solos, água e do ar por resíduos da atividade humana é um dos grandes problemas em discussão na atualidade. Formas de buscar uma produção mais limpa e um destino adequado para os resíduos dos processos vêm sendo estudadas a cada dia.

Em países em desenvolvimento é ainda mais pronunciado o aumento da carga residual proveniente de indústrias e de outras atividades humanas (POLETO, 2007).

As atividades antrópicas são responsáveis pela disponibilização de poluentes para o meio, principalmente de metais. No Brasil, uma grande parte dos efluentes domésticos e industriais é lançada diretamente nos corpos d'água sem tratamento prévio (MOREIRA et al., 2008).

Lemes (2001) aponta a mineração como uma das principais atividades antrópicas de contaminação ambiental por disponibilização de metais e outros contaminantes. No Brasil, a atividade de mineração ganhou forte desenvolvimento, principalmente no estado de Minas Gerais, com a descoberta do ouro na época do Brasil Colonial, no século XVII.

Na atualidade, a região do Quadrilátero Ferrífero, localizado neste estado é uma das regiões de mineração mais importantes do Brasil (VAREJÃO et al., 2011). O beneficiamento de minérios contribui para a disponibilização de muitos metais e arsênio para o ambiente a partir dos efluentes das mineradoras.

Grandes concentrações de contaminantes são encontradas na região do Quadrilátero Ferrífero como apresentado nos estudos de Pereira et al., (2007), de Castro (2006) e de Varejão et al., (2011).

O material residual contamina o solo e os corpos d'água e alguns poluentes por não sofrerem degradação no meio podem permanecer por anos no ambiente. A permanência desse material na região de despejo está associada com a interação dos contaminantes com o sedimento, com o solo e com a hidrografia local.

Os sedimentos acumulam poluentes por adsorção/absorção destes, a partir da coluna d'água, sendo esse processo reversível (JESUS, et al., 2004). Muitos contaminantes químicos tanto orgânicos quanto inorgânicos podem ser fixados pelo compartimento sedimentar e, portanto ocorre uma diminuição na sua disponibilidade para o meio.

Os sedimentos podem ser considerados fontes secundárias de contaminantes quando são erodidos ou quando ocorrem mudanças nas condicionantes físico-químicas do meio levando a processos de dessorção/desabsorção.

O alto poder de fixação apresentado pelos sedimentos tem despertado o interesse em utilizá-los como indicadores de poluição, pois eles atuam como concentradores naturais do material poluidor. Essas características tornam essa matriz alvo de muitos estudos ambientais nos últimos anos.

O Ribeirão Cardoso está localizado no Quadrilátero Ferrífero e recebe grande carga de efluentes da atividade mineradora local, juntamente com a carga de resíduo residencial oriunda do município de Nova Lima. Devido a sua localização, o estudo desse compartimento pode colaborar para melhor elucidar as condições ambientais do entorno.

O Instituto Mineiro de Gestão da Águas (IGAM) apresenta um ponto de amostragem no ribeirão Água Suja, onde são realizadas amostragens de água superficial para subsidiar relatórios trimestrais de avaliação, no entanto, em relação ao sedimento, não se tem registro de controle periódico por órgãos ambientais.

Este trabalho objetiva avaliar a contaminação por arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobre (Cu), crômio (Cr) e zinco (Zn) nos sedimentos do Ribeirão Cardoso empregando técnicas de extração para avaliar a disponibilidade desses contaminantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A origem dos sedimentos

A palavra sedimento é oriunda do latim "sedis" que significa aquele que se deposita. Por esta definição etimológica temos que sedimento é tudo aquilo que é capaz de se depositar em um determinado local e em determinado momento (PADIAL, 2008; GIANNINI et al., 2003).

Os sedimentos são o resultado do intemperismo e da erosão que ocorre naturalmente em rochas e solos, que juntamente com o material orgânico (EDWARDS, 2007) se depositam ou ficam em suspensão no meio de transporte.

O processo de intemperismo é a série de transformações naturais que alteram a composição de rochas expostas na superfície terrestre seja por meio físico, químico ou biológico. Por sua vez, o processo de erosão corresponde ao fenômeno de desgaste de superfícies que, similarmente ao intemperismo, pode ser realizado por agentes físicos, químicos e biológicos. Todos esses processos são responsáveis por modelar a superfície terrestre uma vez que causam desgastes superficiais, alterando significativamente o relevo local (SUGUIO, 2003).

Para Salomons et al. (2004) o processo de erosão é o principal gerador de sedimentos em rios e tal processo tem se intensificado nos últimos séculos devido as alterações das áreas naturais, urbanas, rurais e industriais decorridas do processo da evolução humana.

Em áreas urbanizadas os sedimentos podem ser originados de fontes naturais e/ou antrópicas (TAYLOR et al., 2007) e após a sua formação esse material será transportado para regiões próximas ou distantes do sítio de origem. O transporte pode ocorrer de diversas formas de acordo com o local de geração do sedimento, podendo ser realizado através de águas, ventos, deslocamentos de massas, geleiras e correntes costeiras (SUGUIO, 2003; SALOMONS et al., 2004). Quando o processo de transporte do sedimento é realizado por um corpo d'água continental este é denominado sedimento fluvial (EDWARDS, 2007).

As águas fluviais e pluviais são a principal forma de transporte de sedimentos nas áreas continentais. Nesse meio, o transporte se dá por

vários processos de acordo com a natureza do sedimento quanto ao tamanho da partícula, solubilidade no meio e composição química (SUGUIO, 2003).

Os materiais mais grosseiros, de maior massa, não sofrem grande deslocamento da fonte de geração. Em rios, durante o transporte do sedimento, existe a remobilização contínua do material já depositado (SALOMONS et al. 2004) o que permite modificações dos sedimentos por maior possibilidade de colisão com outros fragmentos.

A deposição dos sedimentos se relaciona de forma direta com a forma de geração e de transporte. No processo de formação parte do material sedimentar é dissolvido quimicamente, outra parte irá constituir colóides que ficam suspensos no corpo d'água e outra é transportada na forma de fragmentos. Dessa forma, a deposição ocorrerá quando a força de transporte se tornar menor que a força gravitacional; quando a água perde seu poder de solvatação devido ao excesso de soluto; pela atividade ou morte de organismos; e por aglutinação de partículas. Modificações de pH, Eh, concentração, taxa de oxigênio dissolvido e temperatura podem alterar o processo de deposição e de remobilização de sedimentos (SUGUIO, 2003).

2.2 Composição dos sedimentos

Os sedimentos naturalmente são compostos por fases sólidas que apresentam majoritariamente metais e não metais; precipitados e compostos hidrolisados como hidróxidos, carbonatos e óxidos hidratados de alguns metais (LEMES, 2001).

Nos ambientes fluviais a composição dos sedimentos é muito diversificada em torno do tamanho das partículas, da composição e proporção do material orgânico e da mineralogia sedimentar. Essa variação se relaciona com as condições ambientais locais e com a ação antrópica de lançamento residual no corpo d'água (POLETO, 2007).

Segundo Taylor et al. (2007) a composição do sedimento está relacionada com três fatores principais: a origem do sedimento; o mecanismo de

transporte e de deposição; e os processos químicos que ocorrem na coluna d'água ou na matriz sedimentar já existente.

O sedimento é formado principalmente por argila, silte, areia e matéria orgânica (CRUVINEL et al. 2009). Nas proximidades das nascentes, os sedimentos dos corpos d'água terão sua composição rica em material grosseiro e de massa elevada. Entretanto em pontos mais distantes da nascente será encontrada uma composição sedimentar originada da erosão do solo, com partículas menores cujo tamanho variam entre a fração areia e a fração argila (POLETO, 2007).

Dessa forma é notório que o tamanho das partículas que compõe os sedimentos pode variar de um local para outro. Giannini et al. (2003) classifica os sedimentos conforme a sua granulometria como apresentado na Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação granulométrica dos sedimentos

Intervalo granulométrico (mm)	Classificação nominal			
	Proposição original (inglês)		Tradução usual (português)	
> 256 256 – 64 64 - 4,0 4,0 – 2,0	Gravel	Boulder Cobble Pebble Granule	Cascalho (ou balastro em Portugal)	Matacão Bloco ou calhau Seixo Grânulo
2,0 – 1,0 1,0 – 0,50 0,50 – 0,250 0,250 – 0,125 0,125 – 0,062		Sand		Very Coarse sand Coarse sand Medium Sand Fine Sand Very fine sand
0,062 – 0,031 0,031 – 0,016 0,016 – 0,008 0,008 – 0,004	Silt		Coarse silt Médium silt Fine silt Very fine silt	Silte
< 0,004		Clay	Clay	

Fonte: GIANNINI et al. (2003) modificado

A diferenciação granulométrica confere propriedades diferentes aos sedimentos quanto à capacidade de absorção e adsorção, fazendo com que a estrutura dos sedimentos seja modificada por sua interação com o meio. Observa-se que quanto menor o tamanho da partícula maior a capacidade de adsorção/absorção (LEMES, 2001).

Nas águas naturais, os sedimentos são compostos basicamente por detritos orgânicos, colóides, microrganismos e sólidos inorgânicos como: argilas, carbonatos e óxidos e hidróxidos de metais (AUALITIA & PICKERING, 1988 apud LEMES, 2001) dos quais podemos destacar o ferro e o manganês.

Droppo (2002) classifica o sedimento como um microecossistema individual e autônomo com funções complexas no âmbito físico, químico e biológico, interagindo com o meio de diversas formas.

A composição dos sedimentos fluviais de áreas urbanas é das mais diversas devido à complexidade dos resíduos urbanos que entram em contato com os corpos d'água. A Figura 1 apresenta os principais resíduos urbanos que no corpo d'água podem interagir com os sedimentos.

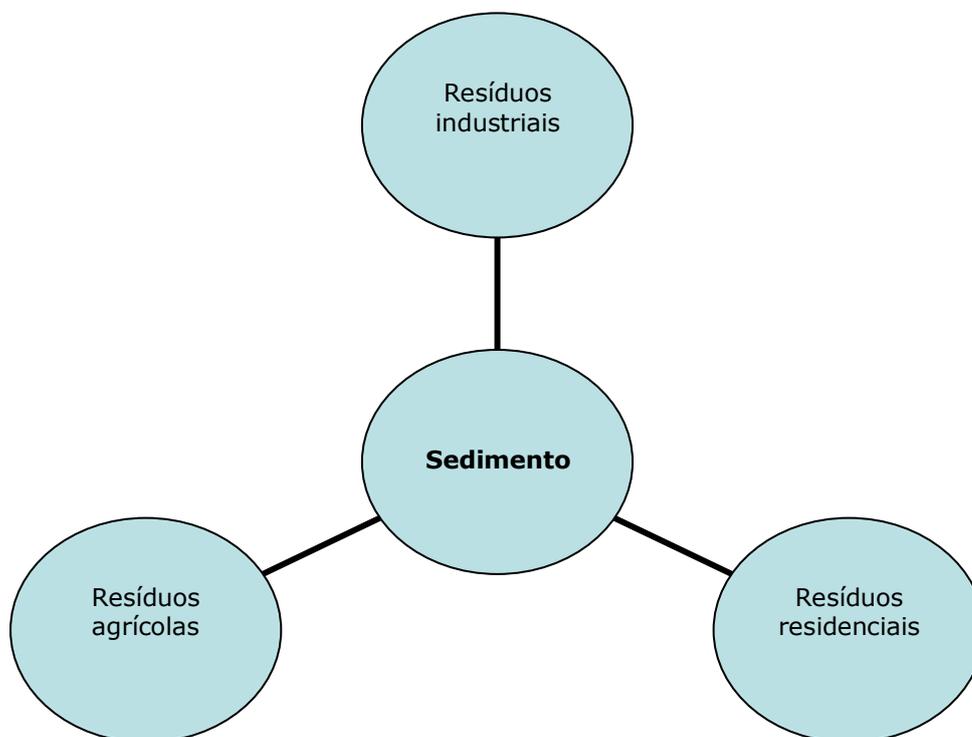


Figura 1: Principais resíduos de atividades antrópicas que interagem com os sedimentos

2.3 Metais em sedimentos aquáticos

O avanço dos processos de industrialização e urbanização aumentou a carga residual gerada pelo homem nos últimos séculos. Esses resíduos disponibilizam muitos metais tóxicos para o meio aquático sendo essa uma das grandes preocupações ambientais da atualidade (SCORZELLI et al., 1998 apud LIMA et al., 2001; LEMES, 2001; JESUS et al., 2004; COTTA et al., 2006; LUIZ-SILVA et al., 2006; ESTEVES, 1998 apud PADIAL, 2008).

No Brasil uma grande parte dos efluentes domésticos e industriais é lançada diretamente nos corpos d'água sem tratamento prévio (MOREIRA et al., 2008). Lemes (2001) aponta que as principais atividades antrópicas de disponibilização de metais para o ambiente são atividades de mineração, uso de pesticidas e fertilizantes, queima de combustíveis fósseis, biomassa e incineração de resíduos.

Diversos termos, para expressar a presença de metais, são utilizados na literatura como: metais pesados, metais tóxicos, metais traço, elementos traço e constituintes traço (LIMA et al., 2001; LUIZ-SILVA et al., 2006; ANZECC/ARMCANZ, 2000 apud CASTRO, 2006; PEREIRA et al., 2007; POLETO, 2007). Entretanto, não há um consenso sobre a definição de metais pesados na literatura, sendo o termo usado de forma indiscriminada dependendo da área do conhecimento dentro do campo científico de origem.

De acordo com Ferreira et al. (2010) metais pesados são os elementos que possuem densidade relativa maior que 4 g cm^{-3} , apresentam toxicidade e estão diretamente relacionados a contaminações. Já Alloway (1990) apud Cavalcanti et al. (2009) metal pesado é todo elemento que apresenta densidade maior que 6 g cm^{-3} . No entanto, para Hillert (1997) apud Castro (2006) metais pesados seria todo elemento que apresenta alto potencial de toxicidade.

Os metais e metalóides; minerais e outros compostos, essenciais ou tóxicos, estão presentes nos sedimentos de forma complexa; variando também o potencial de sua toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade de acordo com a forma de associação ao sedimento (SHIOWATANA et al., 2001).

Os metais por não sofrerem degradação permanecem por longos períodos no ambiente. A principal forma de permanência desses metais está na sua associação com a matriz sedimentar (COTTA et al., 2006).

Cerca de apenas 1% das substâncias que são despejadas nos ambientes aquáticos se mantêm solúvel na água, os 99% restantes são fixados e armazenados nos sedimentos (FÖRSTNER, 1995 apud PEREIRA et al., 2007). Esse comportamento desperta o interesse no estudo dos sedimentos aquáticos como indicadores de poluição, atuando como concentradores naturais dos poluentes.

Muitos estudos foram realizados na identificação de elementos tóxicos em sedimentos mostrando que estes estão ligados de diferentes formas a matriz sedimentar (LEMES, 2001; LIMA et al., 2001; JESUS et al., 2004; COTTA et al., 2006; LUIZ-SILVA, 2006; PEREIRA et al., 2007; MARIANI et al., 2008; PADIAL, 2008; FERREIRA et al., 2010).

Diversas são as formas de associação desses metais com a matriz sedimentar e para se entender sobre a biodisponibilidade se faz necessário entender as condições dessas ligações (BASILIO et al., 2005). Em seu estudo Jesus et al. (2004) mostram que existe uma relação entre a concentração do metal no sedimento e a constituição do suporte geoquímico, destacando uma maior afinidade por metais tóxicos aos sedimentos ricos em ferro, alumínio e manganês.

Outro fator importante para a acumulação de metais em sedimentos está associado ao teor de material orgânico presente, uma vez que compostos orgânicos apresentam grande capacidade de adsorção de metais (FÖRSTNER et al., 1981 apud CASTRO, 2006). A adsorção ocorre pelas hidroxilas livres e/ou pela interação com os pares de elétrons livres presentes na estrutura.

Sendo os processos de adsorção/absorção, precipitação e outras formas de interação metal-sedimento reversíveis, muitos autores (LIMA et al., 2001; WARNKEN et al., 2001 apud LUIZ-SILVA et al., 2006; COTTA et al., 2006) afirmam que o sedimento pode atuar como uma forma de fixação e imobilização de metais, ao mesmo tempo que pode atuar como contaminante secundário quando, por modificação do ambiente, disponibilizam os metais fixados para o meio.

Assim, conhecer a concentração total de um determinado elemento no sedimento diz muito sobre a capacidade de acumulação local, mas apresenta baixa relevância em se tratamento de disponibilidade ambiental (SHIOWATANA et al., 2001; PEREIRA et al., 2007).

Para melhor avaliação da disponibilidade dos metais aplicam-se técnicas de extração diferenciadas no sedimento de forma a tentar reproduzir possíveis alterações que podem ocorrer no ambiente aquático.

Como a maior parte dos metais está relacionada com as partículas mais finas dos sedimentos, em geral os estudos são realizados nas partículas de granulometria menor que 63 micrômetros. De acordo com Lemes (2001) essa fração mais fina permite melhor avaliação do comportamento dos metais nos sedimentos.

2.4 Toxicidade dos elementos em estudo

“A toxicidade é uma questão de dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração/adsorção” (LEMES, 2001).

Os elementos podem ser divididos em dois grandes grupos, elementos essenciais e elementos não essenciais. Os elementos essenciais são aqueles que participam dos processos metabólicos de algum organismo vivo e quando ausentes provocam deficiências funcionais; e os não essenciais são aqueles que não apresentam importância metabólica, sendo em geral tóxico para os organismos, mesmo em pequenas quantidades. Lemes (2001) ressalta que elementos essenciais em excesso no organismo podem apresentar toxicidade devido a alterações das vias metabólicas.

Cerca de 20 elementos são considerados tóxicos para o homem, destes, 10 são largamente utilizados em nossas atividades industriais, o que justifica o maior número de estudos a eles relacionados. Estes dez elementos são o Hg, Cd, Pb, As, Mn, Tl, Cr, Ni, Se, Te que apresentam alta capacidade de acumulação e seus efeitos persistem, mesmo após o fim da fonte de poluição (TAVARES, 1992).

2.4.1 Arsênio (As)

O arsênio é um elemento químico de número atômico 33 com densidade de $5,7 \text{ g cm}^{-3}$ a 14°C que apresenta alta toxicidade. É amplamente utilizado na metalurgia como metal aditivo a ligas sendo comumente encontrado no ambiente urbano. Pode-se originar através da queima de carvão e existir em quatro estados de oxidação: arsenato (+5) arsenito (+3), arsino (-3) e o metal (0). As espécies solúveis geralmente ocorrem no estado de oxidação +3 e +5. O arsênio metálico não ocorre naturalmente no ambiente. Dentre as espécies a forma trivalente é cerca de 60 vezes mais tóxica que a forma pentavalente (CASTRO, 2006).

Segundo Baird (2002) o arsênio tem maior possibilidade de interagir com o meio formando ligações iônicas em detrimento às covalentes, devido o seu maior caráter metálico.

A principal fonte de contaminação humana está associada à ingestão de arsênio por meio de água contaminada. No Brasil, uma das principais áreas com altos índices de arsênio está localizada na região do Quadrilátero Ferrífero. Os índices de arsênio em alguns corpos d'água da região estão acima dos valores permitidos pela legislação como apresentado nos relatórios trimestrais do Instituto Mineiro das Águas – IGAM, para o ano de 2010. Em solos oxidados ricos em ferro, o arsênio está ligado principalmente a óxidos hidratados de ferro (ANDRADE et al., 2008).

A intoxicação por arsênio provoca muitos danos dentre os quais estão problemas cardíacos, respiratórios, câncer e alteração do sistema endócrino (CASTRO, 2006)

2.4.2 Cádmio (Cd)

O cádmio é um elemento de número atômico 48 de densidade de $8,7 \text{ g cm}^{-3}$ a 20°C sua toxicidade varia de média a alta e em geral sua presença em águas é inferior a 1 mg L^{-1} . É um metal carcinogênico que apresenta grande mobilidade em ambientes aquáticos (CASTRO, 2006).

O cádmio é um elemento não essencial que pode se acumular em organismos vivos gerando doenças. Dentro do organismo este elemento não desempenha nenhuma função metabólica (FERREIRA et al., 2010). Castro

(2006) destaca o câncer e as doenças crônicas como as principais doenças geradas pela presença de cádmio nos organismos vivos.

Na natureza é considerado um elemento relativamente raro não sendo encontrado em estado puro, mas do ponto de vista geológico está associado aos minérios de zinco, cobre e chumbo (PADIAL, 2008).

Tem utilização limitada, sendo que as principais aplicações recaem sobre 4 categorias: recobrimento de aço e ferro, pigmentos para plásticos e vidros, baterias de níquel/cádmio e em ligas.

2.4.3 Chumbo (Pb)

O chumbo é o elemento químico de alta toxicidade e elevada densidade $11,34 \text{ g cm}^{-3}$ a 20 °C , com número atômico 82. Ferreira et al. (2010) afirmam que o chumbo é um metal com alto potencial de bioacumulação e não essencial aos organismos vivos. A sua origem está associada principalmente a queima dos combustíveis fósseis. As principais doenças ligadas ao elemento estão associadas à exposição crônica. A intoxicação por chumbo é conhecida como saturnismo que apresenta como sequela à perda de memória (CASTRO, 2006).

É um elemento relativamente abundante na crosta terrestre de vasta utilização em indústrias químicas e automotivas. É muito utilizado na composição de ligas, soldas e outros.

É facilmente adsorvido ao sedimento, sendo a concentração na água muito baixa (PADIAL, 2008). Os estudo de Lima et al. (2001) mostraram que esse elemento está associado principalmente a matéria orgânica e a óxidos de ferro e manganês presentes no sedimento.

2.4.4 Cobre (Cu)

O cobre é um metal de baixa toxicidade, apresentando número atômico 29 e densidade de $8,9 \text{ g cm}^{-3}$ a 20°C . As fontes antrópicas geradoras de cobre são a mineração, a corrosão de tubulações, efluentes de estações de tratamento de esgoto e seu uso como algicida aquático. Doses muito altas do metal podem levar a danos capilares, problemas hepáticos, alteração do sistema nervoso central e corrosão de mucosas (CASTRO, 2006).

É um elemento de grande distribuição natural na sua forma elementar ou combinada. É essencial a toda biota, sendo tóxico só em altas concentrações (PEDROZO, 2003 apud PADIAL, 2008).

Nos sedimentos, o cobre liga-se, primeiramente a matéria orgânica, a menos que o sedimento seja pobre neste tipo de material. A afinidade de ligação varia na seguinte ordem: óxido de manganês > matéria orgânica > óxido de ferro hidratado > aluminossilicatos > argila (BADRI et al., 1985 apud TORRES, 2009).

2.4.5 Crômio (Cr)

É um elemento de alta toxicidade com número atômico 24 e densidade de $7,19 \text{ g cm}^{-3}$ a 20°C . É amplamente utilizado em ligas metálicas e em pigmentos. Curtumes e indústria de galvanoplastia empregam o uso de crômio amplamente. Como efeito à exposição de crômio pode-se destacar: alergias, úlceras estomacais, alteração genética, enfraquecimento imunológico e câncer de pulmão. A forma hexavalente é potencialmente mais tóxica que a forma trivalente devido ao seu poder de penetração. Este elemento se bioacumula em organismos aquáticos (CASTRO, 2006).

A maior parte do crômio exposto em águas naturais se deposita nos sedimentos sendo a fixação da forma trivalente mais pronunciada. O crômio hexavalente se bioacumula por difusão passiva. (SILVA, C., 2003 apud PADIAL, 2008)

Em humanos é um elemento essencial para o metabolismo energético sendo o seu excesso o causador de danos (VAZ et al., 2003 apud PADIAL, 2008).

2.4.6 Zinco (Zn)

O zinco é um metal de toxicidade variando de baixa a média. Apresenta número atômico 30 e densidade a 20°C de $7,11 \text{ g cm}^{-3}$. É um elemento abundante estando presente até mesmo na água potável sendo um elemento essencial a saúde humana. É utilizado em atividades industriais estando presente em efluentes de mineração, de combustão e outros. Ingestão insuficiente de zinco leva a problemas de perdas de apetite, olfato,

paladar e outros. Em excesso causa náuseas, irritações e problemas respiratórios. Doses excessivas podem causar danos ao feto e ao recém nascido através do leite materno contaminado (CASTRO, 2006).

Em águas naturais os íons zinco são adsorvidos nos sedimentos pela ação de óxidos de ferro e manganês; por atuação de argilas minerais e de material orgânico. A eficiência da adsorção está diretamente relacionada às condições do meio como temperatura, pH, concentração, potencial redox, salinidade, concentração dos complexos ligantes e outras. (SILVA, E., 2003 apud PADIAL, 2008)

2.5 Influência do corpo d'água no sedimento

Em seu estudo Poletto (2007) mostrou que a velocidade de um corpo d'água define a distância percorrida pelas frações do sedimento e que esta distância está intimamente relacionada com a granulometria, formando sítios com partículas menores em áreas mais distantes da nascente. A força da água pode aumentar ou diminuir o poder de erosão do corpo d'água.

A composição natural dos sedimentos por sua vez, está diretamente relacionada com a mineralogia do entorno e dos sítios mineralógicos de regiões a jusantes; sendo que em sedimentos de áreas urbanas comumente se encontram resíduos típicos dessa área (TAYLOR et al., 2007).

Contaminantes podem ser incorporados nos sedimentos por meio de sua interação com corpos d'água contaminados. Além disso, a composição do sedimento reflete ainda a interação deste com o seu entorno.

Uma vez agregado ao sedimento, os metais tóxicos e demais poluentes podem ser novamente mobilizados para o corpo d'água mesmo depois de cessada a fonte de poluição (COTTA et al., 2006). A Figura 2 apresenta diversas formas de interação dos sedimentos com o meio.



Figura 2: Interações do sedimento com o meio.

Em seu estudo Lemes (2001) afirma que esta remobilização é muito perigosa não apenas para o ecossistema mais também para o suprimento de água potável. O mesmo trabalho apresenta quatro causas dessa remobilização relacionadas a alterações no sistema aquático como apresentadas abaixo:

1 – a elevação das concentrações salinas envolvendo cátions de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos que podem desorver metais já adsorvidos nos sedimentos por competição.

2 – mudanças nas condições redox (Eh), que combinadas com a diminuição da taxa de oxigenação do corpo d’água gerada pelo processo de eutrofização, promove dissolução parcial ou completa de hidróxidos e óxidos hidratados de ferro e manganês. Por consequência os metais adsorvidos por estes sítios são disponibilizados para o corpo d’água.

3 – alterações de pH irá promover a dissolução parcial de carbonatos e hidróxidos disponibilizando metais adsorvidos para o meio. Além disso, o cátion hidrônio pode competir por sítio adsorvidos com os metais causando a desorção dos últimos.

4 – cargas de complexantes solúveis nos corpos d'água sendo eles naturais ou sintéticos, podem complexar os metais presentes nos sedimentos formando complexos solúveis, que podem carrear esses metais por maiores distâncias aumentando a área de contaminação.

Para Suguio (2003) as variações do pH e do Eh nos corpos d'água são os maiores geradores de modificações da composição do sedimento, bem como da sua força de adsorção/absorção.

2.6 Análise química de sedimentos

A análise de sedimentos assim como toda análise química deve seguir passos de forma a assegurar a confiabilidade dos resultados apresentados. Os cuidados com a análise devem ser tomados desde a amostragem até a apresentação dos resultados, passando por limpeza de materiais, conservação das amostras e por tratamento estatístico dos dados.

2.6.1 Técnicas de amostragem de sedimentos

“O ideal seria tomar toda a quantidade de produto como amostra, mas isso é, normalmente, impraticável; então, extrai-se de uma quantidade considerável uma pequena porção, que passará a representar o todo. Há um risco grande de errar, mas assim é a ciência da amostragem” (LEITE, 2008. p.35).

Uma amostragem pode representar até 100% do resultado final; o erro de amostragem compromete todo o processo de análise, ou seja, mesmo fazendo uso dos melhores métodos e equipamentos a análise pode ser comprometida por erros amostrais. Amostragem é uma parte complexa do trabalho analítico e deve ser realizada com muita seriedade (LEITE, 2008).

A técnica de amostragem prevê diversos métodos e a escolha do mais adequado deve se basear no propósito da amostragem, na sua localização e acesso e nas características do sedimento. Para ensaios de toxicidade do sedimento é usualmente utilizado amostragem de sedimentos de superfície

com uma profundidade de até 10 cm (Division of Surface Water of the State Ohio, 2001).

A Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos - Environmental Protection Agency of United States (USEPA) - (1994) recomenda que seja realizado um plano de amostragem antes da coleta do sedimento listando todos os materiais necessários bem como o acondicionamento da amostra para os ensaios que serão realizados. Para sedimentos de superfície em águas rasas a referida agência recomenda o uso de pás ou de tubos de perfuração. Um exemplo de tubo pode ser observado abaixo na Figura 3.

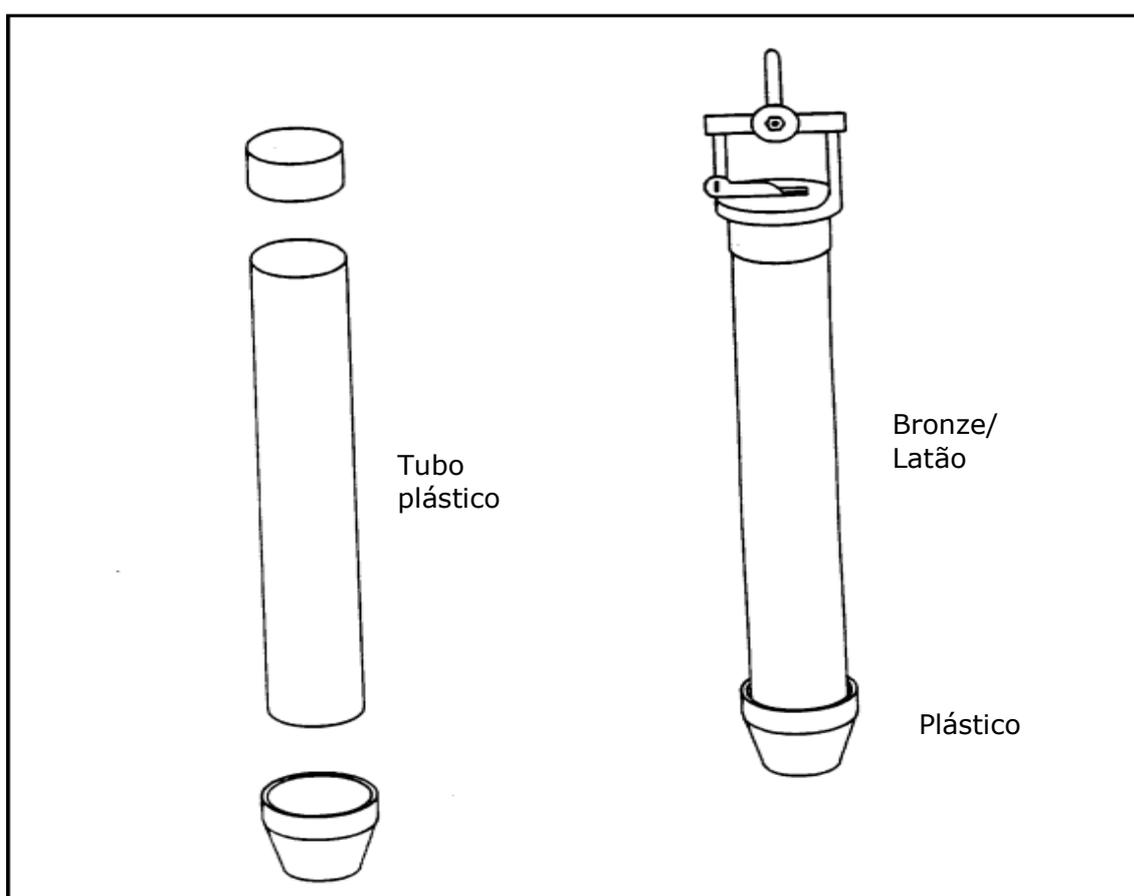


Figura 3: Amostrador do tipo tubo para sedimentos superficiais

**Fonte: Environmental Protection Agency of United States in
Sediment Sampling, 1994**

Diversos autores (COTTA et al., 2006; LUIZ-SILVA et al., 2006; PEREIRA et al., 2007; POLETO, 2007; CRUVINEL et al, 2009) optaram por amostrar sedimentos de superfície em áreas de menor turbulência do corpo d'água

onde a sedimentação do material fino (menor que 63 micrômetros) é mais evidenciada, sendo esse material de maior interesse para estudos ambientais.

2.6.2 Secagem e fracionamento granulométrico

Uma vez amostrado, o sedimento necessita ser preparado para realização dos ensaios. Essa etapa é conhecida como preparo da amostra e esta se diferencia de acordo com os ensaios pelos quais a mesma será submetida.

Segundo Skoog et al. (2008), os resultados devem ser expressos em base seca, para isso é necessário que um dos procedimentos do preparo contemple a secagem das amostras. É importante que a etapa de secagem não altere a composição do sedimento, sendo por isso realizada a uma temperatura mais baixa. Para sólidos a técnica de quarteamento é empregada para reduzir a quantidade amostrada. Usualmente os sólidos podem ser triturados quando se faz necessário a redução de tamanho das partículas amostradas e/ou fracionados quanto à composição granulométrica. O fracionamento é utilizado quando existe a necessidade de separar frações de granulometria diferentes para análise. Todos os procedimentos objetivam assegurar maior homogeneidade das porções tomadas para análise.

Alguns autores utilizam de secagem do sedimento com posterior quarteamento e peneiramento a seco para se obter apenas a fração menor que 63 micrômetros (LIMA et al., 2001, COTTA et al., 2006; LUIZ-SILVA et al., 2006; PEREIRA et al, 2007; POLETO, 2007; CRUVINEL et al, 2009). Outros utilizam de peneiramento a úmido seguido de posterior secagem antes do momento de análise (JESUS et al., 2004; FERREIRA et al., 2010).

O peneiramento a úmido pode ser considerado uma desvantagem quando se necessita adicionar água ao processo, pois essa pode atuar como lixiviante do sedimento.

2.6.3 Técnicas de abertura da amostra de sedimento

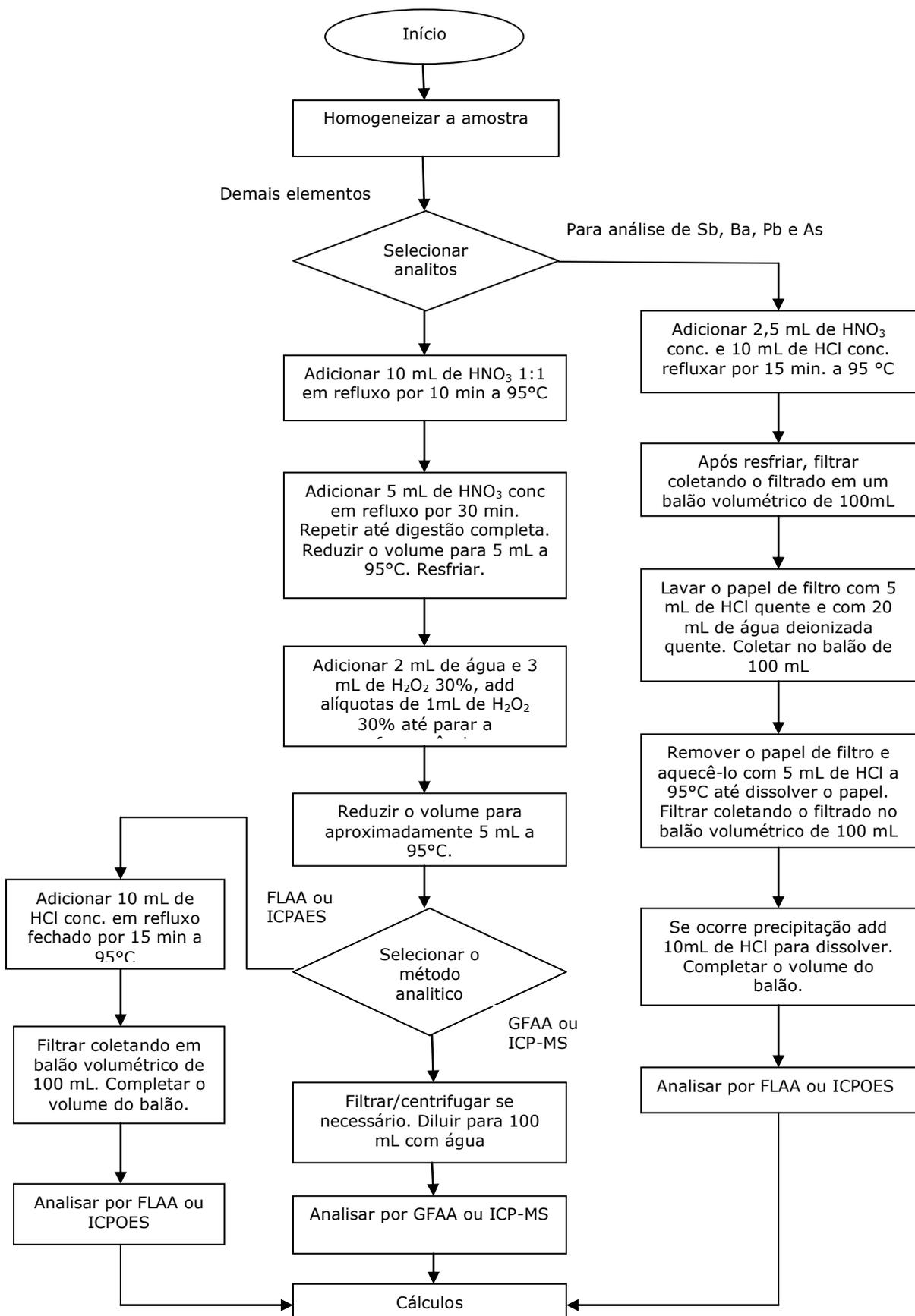
A maioria das medidas analíticas é realizada em soluções aquosas do analito. Entretanto nem todas as matrizes se dissolvem em água liberando

o analito para análise sendo em alguns casos utilizadas condições drásticas para liberação do analito para solução (SKOOG et al., 2008)

A palavra "abertura" é o nome dado em química para descrever o processo de solubilização do analito por dissolução completa ou parcial da matriz sendo diversas as técnicas descritas na literatura. Para uma abertura eficiente a amostra deve estar finamente dividida e homogênia, além de seca.

Em análises de sedimentos, a abertura da amostra é realizada quando se deseja determinar a concentração de um analito na fração em análise, conforme descrito na Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004.

A USEPA (1996) propõe um método de abertura para sedimentos conforme apresentado no Fluxograma 1. Nesse procedimento é utilizado uma mistura de ácido nítrico e clorídrico para a determinação do teor de metais nos sedimentos. O uso de ácido fluorídrico para decompôr os silicatos da fração residual tem pouca aplicabilidade ambiental já que dificilmente esses metais oclusos serão disponibilizados para o meio. Diversos autores (LIMA et al, 2001; JESUS et al., 2004; COTTA et al., 2006; LUIZ-SILVA et al., 2006; PEREIRA et al., 2007; MOREIRA et al., 2008; CRUVINEL et al., 2009; FERREIRA et al., 2010; VAREJÃO, et al., 2011) utilizaram a metodologia proposta pela USEPA na íntegra ou com pequenas adaptações.



Fluxograma 1: Método 3050B proposto pela USEPA para 1g de amostra

Fonte: Environmental Protection Agency of United States (1996)

2.6.4 Ensaios de disponibilidade de contaminantes metálicos e arsênio

Os ensaios de disponibilidade estão associados à liberação parcial dos contaminantes metálicos presentes nos sedimentos. Esses ensaios são de grande importância ambiental, pois revelam o teor de metais e arsênio solúveis e mais facilmente trocável com o meio. Na literatura diversos procedimentos de extração estão descritos; Lima et al. (2001) e Poletto, (2007) fizeram uso em seus trabalho da metodologia de extração proposta por Tessier et al. (1979) apud Poletto (2007). Essa metodologia consiste de cinco fases de extração em 0,5g de amostra:

1 – Fase trocável - uso de 8 mL de cloreto de magnésio 1 mol L^{-1} em pH 7 a 25°C por 1h sob agitação.

2 – Fase associada aos carbonatos – uso de 8 mL de acetato de sódio 1 mol L^{-1} em pH 5 por 5h a 25°C sob agitação.

3 – Fase associada aos óxidos de Fe e Mn (redutíveis) – utiliza-se de 20 mL de cloridrato de hidroxilamina $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido acético 25% em volume por 6h a 96°C sob agitação.

4 – Fase associada à matéria orgânica (oxidáveis) – uso de 3 mL de ácido nítrico $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ em conjunto com 5 mL de peróxido de hidrogênio 30% em volume a 85°C por 2h sob agitação. Terminado o tempo adicionar 3 mL de peróxido de hidrogênio e manter o sistema na mesma temperatura por mais 3h sob agitação. Ao fim adicionar 5 mL de acetato de amônio $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ e deixar por 30 min a 25°C sob agitação.

5 – Fase Residual – abertura da amostra a 200°C utilizando água régia até quase secura, seguida de duas extrações com 6 mL de ácido fluorídrico e 2mL de ácido perclórico até quase secura. Adicionar então 2 mL de ácido perclórico e deixar até quase secura finalizando o ensaio com a diluição da fração com 5 mL de ácido nítrico 5% em volume completando o volume final para 50 mL com água deionizada.

Outro procedimento de extração em etapas foi o utilizado por Pereira et al. (2007) e Basílio et al. (2005). Os dois autores utilizaram a metodologia BCR em seus trabalhos. Essa metodologia é composta por 4 etapas:

1 – Fase íons trocáveis e íons associado a carbonato – utiliza-se 20 mL de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação por 16h a 22°C com variação de até 5 graus.

2 – Fase redutível – 20 mL de cloridrato de hidroxilamina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2 com ácido nítrico sob agitação por 16h na mesma temperatura da primeira fase.

3 – Fase Oxidável – adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ a 22°C sob agitação ocasional por 1h, segue-se então com o aumento da temperatura para 85°C com variação de até 2°C por 1h, finalizando com a adição de mais 10 mL de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ com o aquecimento por mais 1h a 85°C .

4 – Fase residual – adição de 20 mL de acetato de amônio em pH 2 a 22°C por 1h com agitação ocasional, seguida da adição de 10 mL de água régia deixando a mistura em repouso por 16h a 22°C , finalizando o processo com aquecimento por 2h a 85°C com agitação ocasional .

Outra forma de extração para estudo da disponibilidade é o uso de extração em fase única utilizando ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esse procedimento foi utilizado por vários autores (LEMES, 2001; COTTA et al., 2006; PEREIRA et al., 2007) com modificações no tempo de exposição do sedimento a solução ácida.

Em seu trabalho, Pereira et al. (2007), faz a comparação entre o método BCR e a extração em fase única para extração em sedimentos da região do Quadrilátero Ferrífero, mostrando que a extração em fase única mostra-se mais eficiente para os metais analisados.

2.6.5 Determinação do teor de matéria orgânica

A matéria orgânica tem grande importância na adsorção de alguns metais, favorecendo a fixação deste ao sedimento. Dessa forma, a matéria orgânica é um parâmetro importante para se entender como esses metais podem estar associados a essa matriz.

Em seu trabalho Poletto (2007) utiliza um equipamento de determinação de carbono orgânico total – COT – para determinar o teor de material orgânico no sedimento. Nesse procedimento, a amostra é aquecida a 800°C e os

gases resultantes da queima são coletados e conduzidos para sensores através de fluxo de gás ausente de CO₂. Previamente o equipamento é calibrado, usualmente com padrão de carbonato de sódio sólido, o teor é obtido por interpolação de pontos.

Lemes (2001) utilizou a metodologia preconizada pela EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - em 1997. A base do método é a determinação do teor de carbono orgânico por retrotitulação utilizando como oxidante uma solução de dicromato de potássio em meio ácido. O método é questionável pelo uso de um oxidante muito forte que irá oxidar não apenas o material orgânico presente como também outros constituintes passíveis de oxidação. Nessa metodologia, após a determinação do teor de carbono presente, em porcentagem, esse valor deve ser multiplicado pelo fator 1,725 para se obter o teor de matéria orgânica. O fator é utilizado por se admitir que o carbono participe com 58% da composição média dos húmus. Os húmus são os produtos da decomposição do material orgânico. Sendo assim, essa metodologia assume que a principal matéria orgânica presente no sedimento é a de origem húmica e esse é outro ponto contestável, principalmente quando se trata de áreas urbanas sujeitas a contaminação.

Na metodologia alternativa utilizada por Meguro (2000) apud Padial (2008) o teor de material orgânico é obtido por perda por calcinação a 560°C do sedimento. Nesse procedimento, uma porção de sedimento previamente seca em estufa é levada a mufla por 4h a 560°C e a massa perdida é o teor de matéria orgânica presente. Dividindo esse valor por 1,7 encontra-se o teor de carbono orgânico presente. O fator aqui utilizado é o mesmo prescrito na metodologia da EMBRAPA (1997).

2.6.6 Análise de metais e arsênio

Na matriz sedimentar espera-se que o teor de metais adsorvidos esteja na faixa de concentração de ppm ou ppb. Segundo Lemes (2001) nos últimos anos muitas técnicas analíticas para determinação de concentrações até menores que ppb foram desenvolvidas e apesar dos benefícios apresentados nenhuma por si só resolve todos os problemas devido a grande diversidade de matrizes encontradas.

As técnicas normalmente aplicadas para determinação de metais em baixas concentrações são a espectrometria de absorção atômica com chama (AAS), a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFA-AAS), a espectrometria de absorção de fluorescência atômica (FAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP OES), a espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS) entre outras (CLEMENT et al., 1995 apud LEMES, 2001).

O ICP OES é uma técnica multielementar de alta seletividade que vem sendo cada vez mais utilizada na quantificação de metais se mostrando mais eficaz que a AAS (LEITE, 2008).

2.6.6.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP OES)

É uma técnica amplamente utilizada para análises em matrizes ambientais que apresenta muitas vantagens em relação à absorção atômica por chama. É multielementar, possibilita a análise de alguns elementos não metálicos, além de permitir a quantificação de elementos que tendem a formar compostos refratários (HOLLER et al., 2009).

O plasma - é uma mistura gasosa eletricamente condutora com concentrações consideráveis de cátions e ânions. No plasma de argônio, os íons deste gás nobre e elétrons são as principais espécies condutoras e a temperatura pode chegar a 10000 K. Essa temperatura é resultante da energia absorvida pelos íons argônios formados no plasma. No ICP, o plasma é gerado pela tocha, que consiste em três tubos de quartzo concêntricos por onde passa o fluxo do gás argônio. O calor gerado é tão intenso que se faz necessário um fluxo de argônio para resfriar a tocha dentro de um isolamento de quartzo, ou seja, em torno da tocha há um fluxo contínuo de argônio que isola o plasma (HOLLER et al., 2009).

Introdução da amostra líquida - na maioria dos equipamentos a amostra deve ser introduzida a partir de uma solução aquosa através do nebulizador. Nos nebulizadores o fluxo de gás gera uma diferença de pressão no tubo capilar que suga a amostra e a transforma em aerossol que

segue para o plasma. O nebulizador mais utilizado é o do tipo Meinhard (HOLLER et al., 2009; CHARLES et al., 1997 apud LEMES, 2001).

Excitação do analito – o aerosol gerado é desolvatado que por volatilização-dissociação gera vapores iônicos e atômicos que são então excitados na forma de átomos-íons. A excitação ocorre por colisão, como a tendência dos elétrons excitados é voltar para seu estado fundamental, ao regressar para este estados eles emitem a energia absorvida em comprimentos de onda característico de cada elemento; sendo a intensidade da linha do espectro de emissão proporcional a concentração do elemento (OLIVEIRA, 1998 apud LEMES, 2001). Um esquema da emissão atômica pode ser observado na figura 4.

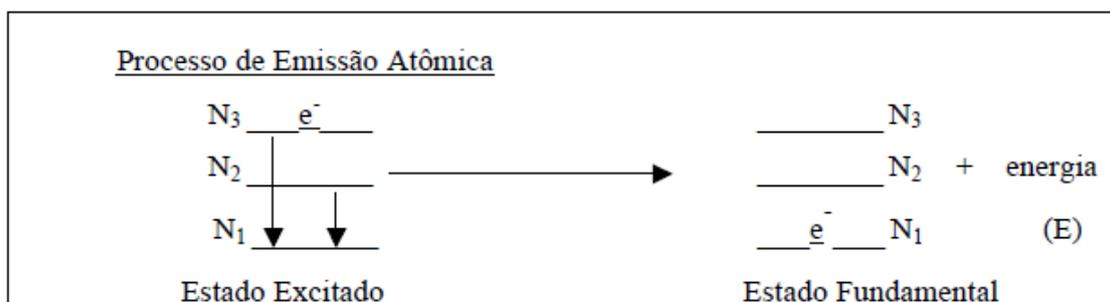


Figura 4: Esquema de emissão atômica
Fonte: LEMES (2001)

2.6.7 Determinação da composição do sedimento

A composição química dos sedimentos quanto aos macroconstituintes pode ser determinada por meio de análise por fluorescência de raio X - XRF. "Os raios X são constituídos por radiação eletromagnética de comprimento de onda curto, produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição de elétrons dos orbitais internos dos átomos" (HOLLER et al., 2009 p.317).

A técnica de fluorescência de raios X se aplica a todos os elementos químicos que apresentam número atômico maior que o do oxigênio. É uma técnica não destrutiva amplamente utilizada para análises de rochas e de ligas metálicas. A base da técnica é a absorção de raios X pelos elementos químicos formando íons eletronicamente excitados que após uma série de transições voltam ao estado fundamental emitindo radiação X (fluorescência) e cada elemento emite radiação específica. Nessa técnica

essa radiação é processada e o sinal gerado é transformado em sinais que podem ser quantificados. Antes de ser analisada a amostra deve ser preparada na forma de pastilhas com o uso de fundentes ou apenas com o uso de uma prensa (HOLLER et al., 2009).

2.7 Legislação ambiental para sedimentos

As legislações ambientais para sedimentos variam no mundo, não apresentando valores unificados. Isso se justifica pelo fato de que a mineralogia local é de grande importância quando se determina valores considerados limites, sendo assim é necessário a utilização de valores de referências locais para melhor se avaliar a contaminação de sedimentos em um dado corpo d'água.

No Brasil o Ministério do Meio Ambiente editou em 25 de março de 2004 a resolução CONAMA nº 344 que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para avaliação dos sedimentos (POLETO, 2007).

Os valores estabelecidos levam em consideração a concentração total do metal na fração de sedimento analisada. Os valores limites estão apresentados na Tabela 1, onde o nível I é o valor abaixo do qual a probabilidade de efeitos adversos a biota é muito baixa e o nível II é o valor acima do qual é de grande probabilidade um efeito adverso a biota. Sendo considerada biota toda forma viva presente no ambiente.

Tabela 1: Níveis de concentração de metais pesados em sedimentos segundo a CONAMA nº344 de 2004

Metais pesados e Arsênio	Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade do material seco)	
	Nível I (mg kg ⁻¹)	Nível II (mg kg ⁻¹)
Arsênio (As)	5,90	17,00
Cádmio (Cd)	0,60	3,50
Chumbo (Pb)	35,00	91,30
Cobre (Cu)	35,70	197,00
Crômio (Cr)	37,30	90,00
Mercúrio (Hg)	0,17	0,49
Níquel (Ni)	18,00	35,90
Zinco (Zn)	123,00	315,00

Fonte : CONAMA nº 344 de 2004 modificado.

A resolução dispõe ainda sobre os teores de carbono orgânico total e de nutrientes, conforme apresentado na Tabela 2, onde o valor de alerta é o valor acima do qual existe a possibilidade de dano ambiental na área de disposição.

Tabela 2: Valores de alerta para carbono orgânico e nutrientes presentes nos sedimentos segundo a CONAMA nº344 de 2004

Parâmetro	Valor de alerta
Carbono orgânico total (%)	10
Nitrogênio Kjeldahl Total (mg/kg)	4800
Fósforo total (mg/Kg)	2000

Fonte: CONAMA nº 344 de 2004 (Modificado)

2.8 Impactos ambientais da contaminação de sedimentos

Os metais tóxicos adsorvidos aos sedimentos podem ser desorvidos por alterações físico-químicas no meio aquático. Esses metais, então, podem através de processos clássicos do ecossistema se acumular em organismos vivos participando assim na cadeia alimentar. Dessa forma, a desorção gera a contaminação do meio aquático bem como dos organismos presentes e indiretamente dos demais organismos que fazem parte da cadeia alimentar no ecossistema.

Sedimentos contaminados podem alterar o equilíbrio do ecossistema aquático gerando eutrofização que associada ao fluxo de material orgânico proveniente do lançamento de cargas urbanas, reduzirá a taxa de oxigenação do corpo d'água levando à morte de várias formas de vida. Os sedimentos contaminados servem de *habitat* para organismos bênticos e epibênticos expondo-os a substâncias que representam risco eminente para a vida (ENVIRONMENT CANADA, 2003 apud POLETO, 2007).

Além de ambientes aquáticos os estudos de Banerjee (2002) apud Poleto (2007) mostraram que crianças que estavam em contato direto com o sedimento contaminado de ruas foram contaminadas principalmente pelo hábito das crianças de colocarem a mão na boca. Outro estudo mostra que a elevação da concentração de arsênio nos sedimentos em uma dada região da Bulgária teve relação direta com o nascimento de crianças com defeitos congênitos (BAIRD, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Considerações gerais sobre o trabalho

Este trabalho foi desenvolvido em quatro etapas sendo elas: amostragem dos sedimentos na área de estudo, preparo das amostras, ensaios físico-químicos e análise dos resultados. O preparo das amostras e alguns ensaios físico-químicos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG. Outra parte foi realizada na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), nos Laboratórios de Geoquímica Ambiental e de Fluorescência de Raios-X pertencentes ao Departamento de Geologia/Escola de Minas. Para os ensaios físico-químicos todas as vidrarias utilizadas foram previamente lavadas e imersas em ácido nítrico 1:1 por 2h. Logo após, foram enxaguadas 5 vezes com água destilada e duas vezes com água deionizada. Foram então secas em estufa e armazenadas em local livre de contaminação até o início das análises. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico sendo que os ácidos clorídrico e nítrico passaram ainda por destilação em aparelho de destilação da marca MSL-Milestone duoPur SN0811321 subboiling module. O tratamento de dados foi realizado com bases em parâmetros estatísticos com o auxílio do software Excel[®] do Sistema Windows[®].

3.2 Identificação da área de estudo

O Ribeirão Cardoso, um dos afluentes do Rio das Velhas, mais conhecido como Ribeirão Água Suja, está localizado na divisa dos municípios de Nova Lima e Belo Horizonte (Figura 5 e Figura 6). Este curso d'água drena a encosta leste da Serra do Curral, inseridos em sua bacia de drenagem, o centro de Nova Lima e seus principais bairros. Apresenta uma extensão aproximada de 16000m e recebe desde o século XIX, através de um canal de derivação, todos os efluentes provenientes da água utilizada nos serviços de mineração na Mina Velha (Atlas de Nova Lima).

A bacia do Rio das Velhas é uma das mais importantes localizadas no Quadrilátero Ferrífero sendo responsável pelo abastecimento de água de

muitas localidades estando presente em 51 municípios (Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio das Velhas – CBHRV, 2010).

Em seu estudo na bacia do Rio das Velhas, Pereira et al. (2007), mostrou que no Ribeirão Cardoso há certa anomalia, apresentando os sedimentos alto teor de metais pesados e arsênio.

O Quadrilátero Ferrífero é uma área de extrema importância para a atividade mineradora no Brasil. (VAREJÃO et al., 2011). Essa região está localizada entre os municípios de Belo Horizonte, Santa Bárbara, Mariana e Congonhas do Campo (ALMEIDA et al., 2003) e ainda outros municípios de grande importância histórica como Ouro Preto, Santa Luzia e Nova Lima.

Apresenta grande ocorrência de Arsênio associada a minérios como a pirita e a arsenopirita. O extrativismo mineral é responsável por disponibilizar arsênio para os corpos d'água e para o ambiente próximo a região de extrativismo (VAREJÃO et al., 2011).

Dessa forma os estudos de avaliação da contaminação das águas e dos sedimentos na região são de grande importância para nortear as políticas que visam minimizar impactos. O Instituto Mineiro de Gestão da Águas (IGAM) apresenta um ponto de amostragem no ribeirão Água Suja, onde são realizadas amostragens de água superficial para subsidiar relatórios trimestrais de avaliação, no entanto, em relação ao sedimento, não se tem registro de controle periódico por órgãos ambientais.

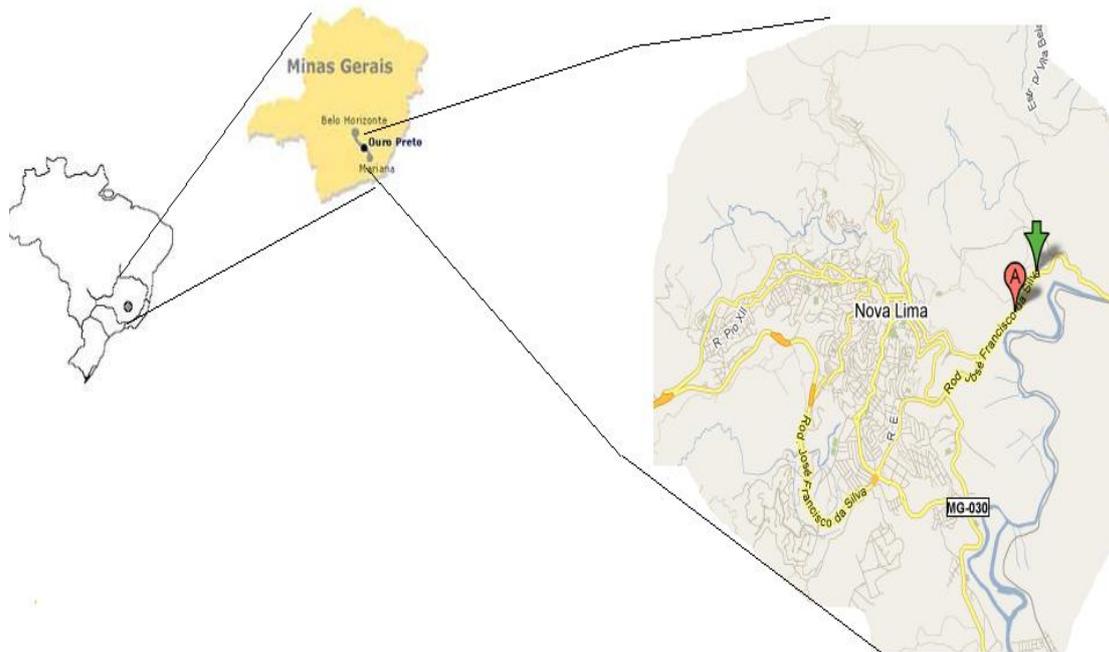


Figura 5: Área de estudo

Fonte: Imagens GOOGLE



Figura 6: Ribeirão Cardoso

3.3 Amostragem e tratamento da amostra

As etapas de amostragem e de preparo de amostra são importantes para o êxito de uma análise química onde pequenos erros podem comprometer todo o processo analítico (LEITE, 2008).

3.3.1 Amostragem

Os pontos de amostragem de sedimentos utilizados nesse trabalho encontram-se nas coordenadas geográficas 19°58'56" S e 43°49'30" W situados no município de Nova Lima.

A coleta de amostra no Ribeirão Cardoso foi realizada no dia 20/09/2010 e foram selecionadas áreas de menor energia das águas onde é favorecido o depósito do material fino. De acordo com Pereira et al. (2007) e Cruvinel et al. (2009) esses ambientes são de grande importância para obtenção de amostras de interesse ambiental.

Em cada ponto de amostragem foram coletados de 2,5 Kg a 3,5 Kg do sedimento superficial utilizando um amostrador de polietileno manufaturado em laboratório. O sedimento superficial foi coletado em pontos selecionados aleatoriamente dentro de cada sítio de amostragem. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos livres de contaminantes e levadas para laboratório. Os pontos 1 (Figura 7) e 3 (Figura 8) estão situados na margem esquerda do Ribeirão e o ponto 2 está entre estes pontos na margem direita.



Figura 7: Ponto 1 de amostragem

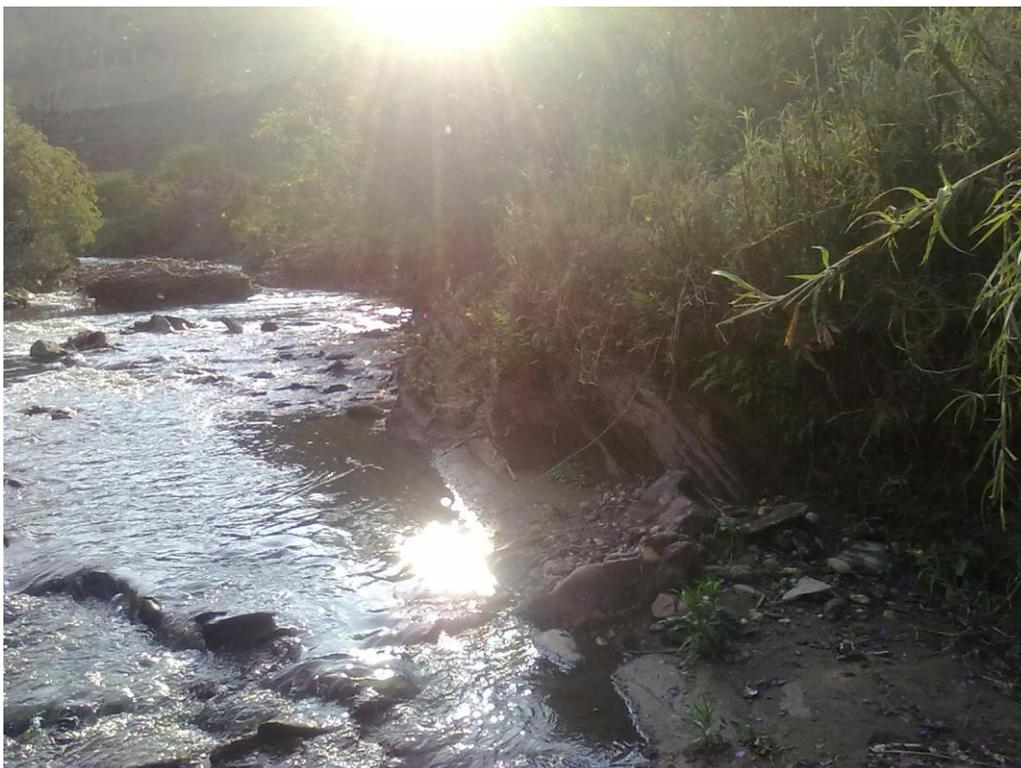


Figura 8: Ponto 3 de amostragem

3.3.2 Preparo da amostra

O preparo da amostra consiste de técnicas de secagem, homogeneização, redução de tamanho e alguns casos de fracionamento físico do material amostrado (SKOOG, et al., 2008).

No laboratório, as amostras foram transferidas para recipientes plásticos e secas a temperatura ambiente em local livre de contaminação. Após secagem, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas (Figura 9). Dois quartos foram armazenados e os outros dois foram fracionados granulometricamente por peneiramento a seco (Figura 10) sendo a fração mais fina, menor que 63 micrômetros, separada para análise. A massa de cada uma das frações foi medida de forma a se caracterizar o sedimento quanto a sua composição granulométrica.



Figura 9: Quarteamento da amostra

Para todos os ensaios realizados a fração mais fina foi seca em estufa a 105°C por 12h, logo após mantida em dessecador para o processamento das análises.



Figura 10: Peneiramento da amostra

Preparo das pastilhas para análise de fluorescência - a amostra de sedimento foi calcinada a 1000°C por 2h, logo após, resfriada em dessecador. Após resfriamento 1,0 g ($\pm 0,1$ mg) da amostra foi adicionada a um cadinho de platina juntamente com 1,0 g ($\pm 0,1$ mg) de fundente (tetraborato de lítio e metaborato de lítio 1:1) e 0,09 g de brometo de lítio. A mistura resultante foi fundida na Máquina de fusão da marca Claisse, modelo Fluxy (Figura 11). Após fusão o líquido foi resfriado em fôrma de platina moldada para confeccionar a pastilha de leitura. Quando o teor de enxofre é muito alto na amostra as pastilhas podem aderir à fôrma de platina danificando-as, por isso um conhecimento prévio da amostra é importante. No caso de altos teores de ferro presentes, as pastilhas costumam quebrar, nesses casos uma menor porção da amostra deve ser levada à fusão promovendo uma diluição do conteúdo mineral.



Figura 11: Máquina de fusão em funcionamento

3.4 Determinação do teor de carbono orgânico

O teor de material orgânico foi determinado conforme metodologia proposta por Meguro (2000) apud Padial (2008). A massa de um cadinho tarado à

560°C por 30 min foi medida em balança analítica da marca OHAUS modelo Adventurer. Mediu-se 2,0 g ($\pm 0,1$ mg) da amostra de sedimento previamente seca por 12h a 105°C diretamente no cadinho previamente tarado. O conjunto foi levado à mufla da marca BIOSAN por 4h a 560°C. Após resfriamento em dessecador, a massa do conjunto foi medida. Determinou-se a porcentagem de matéria orgânica na amostra pela diferença de massa entre o material seco em estufa e o material após calcinação a 560°C na mufla. Dividindo esse valor por 1,7 encontra-se o teor de carbono orgânico total presente. O procedimento foi realizado em triplicata para cada ponto amostrado e as análises processadas em conjunto para controlar as variáveis externas.

3.5 Composição química do sedimento

A composição do sedimento foi determinada por análise de fluorescência de Raios-X. Utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios-X da marca Philips - PANalytical, Modelo: MagiX com amostrador automático PW 2540 equipado com tubo de ródio a 2,4 kW (Figura 12). As pastilhas para leitura foram preparadas por fusão conforme descrito no preparo de amostras. As leituras foram realizadas em triplicata.



Figura 12: Espectrômetro de Fluorescência de Raios X

3.6 Ensaios de avaliação de disponibilidade e determinação da concentração pseudo total de metais e arsênio

Para os ensaios de disponibilidade foram realizados dois procedimentos de extração, a saber:

Extração com água deionizada – este procedimento visa determinar a quantidade de metais de alta mobilidade presentes no sedimento, os quais apresentam o equilíbrio deslocado para dessorção quando a competição pelos sítios de sorção é minimizada.

Neste ensaio cerca de 1,0 g ($\pm 0,1$ mg) da amostra previamente seca em estufa por 12h, foi transferida quantitativamente para frascos erlenmeyers de 125 mL, onde foi adicionado 40,00 mL de água deionizada. Os erlenmeyers foram levados a um agitador rotativo da marca ICELL modelo M-113 a 240 rpm por 16h a temperatura ambiente. Após agitação, a mistura foi centrifugada por 45min a 3000 rpm. O sobrenadante, após separação, foi acidificado com 1mL de ácido clorídrico destilado e armazenado em frascos de polietileno a 4°C até o processamento das leituras no ICP OES. O procedimento descrito foi realizado em triplicata para cada um dos pontos amostrados.

Extração com solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ – esse procedimento foi o escolhido em detrimento do processo de extração sequencial para determinação da concentração de metais e arsênio disponíveis conforme realizado por Lemes (2001), Cotta et al. (2006) e Pereira et al. (2007).

Cerca de 1,0 g ($\pm 0,1$ mg) da amostra previamente seca em estufa por 12h, foi adicionada a frascos erlenmeyers de 125 mL, onde foram adicionados 40,00 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹. Os erlenmeyers foram levados ao agitador rotativo a 240 rpm por 16h a temperatura ambiente. Após agitação a mistura foi centrifugada por 45min a 3000 rpm em uma centrifuga microprocessada da marca FANEM. O sobrenadante separado por sifonação foi armazenado em frascos de polietileno a 4°C até a leitura no ICP OES. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada um dos pontos amostrados.

O ensaio para a determinação do teor pseudo total de metais foi realizado por digestão da amostra com água régia. Nesse procedimento apenas os metais fortemente associados a matriz de silicatos não são disponibilizados. A uma massa de 1,0 g ($\pm 0,1$ mg) da amostra foram adicionados 15 mL de água régia (mistura 3:1 de HCl/HNO₃) em um béquer e deixado em repouso, tampado com vidro de relógio, por 16h em capela. Após esse tempo, o béquer tampado foi aquecido por 2h a 80°C e sob agitação ocasional em chapa aquecedora da marca Nova Ética (Figura 13). Após aquecimento o material foi resfriado e filtrado. O filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 50,00 mL lavando-se o resíduo no papel com água deionizada (Figura 14). O volume do balão foi completado, homogeneizou-se a solução final e transferiu-se para frasco de polietileno onde a amostra ficou sob refrigeração a 4°C até a leitura no ICP OES. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada um dos pontos de análise.



Figura 13: Parte do ensaio de digestão pseudo total



Figura 14: Filtração das amostras da digestão pseudo-total

3.7 Quantificação dos metais e arsênio nas frações extraídas

A quantificação da concentração de metais presentes nas frações extraídas foi realizada em um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido – ICP OES. Utilizou-se um espectrômetro da marca Spectro modelo Ciros CCD sequencial. O ICP OES foi previamente calibrado utilizando padrões para construção da curva analítica. Um material de referência certificado, GVW 07311, foi utilizada para verificar a resposta do aparelho. A calibração para a matriz água foi distinta da calibração para as frações ácida, de forma a se minimizar os efeitos de matriz.

3.8 Tratamento estatístico dos dados

O tratamento de dados foi processado utilizando-se como suporte o Excel[®] e os procedimentos utilizados estão escritos no Data Analysis for Chemistry: An Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists (HIBBERT, et al. 2006).

Foi aplicado o teste de Grubbs para verificar a presença de dados *outlier* entre as triplicatas das amostras. Todos os resultados apresentados estão dentro do intervalo de confiança de 95%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação do teor de carbono orgânico

O material orgânico é um dos grandes responsáveis pela adsorção/absorção de metais em sedimentos e solos. Na Tabela 3 está exposto o teor de carbono orgânico total presente no sedimento em cada um dos pontos analisados.

Tabela 3: Carbono orgânico total no sedimento e valor de alerta

Ponto de Amostragem	COT (% média)	Intervalo de confiança 95%	Valor de alerta* (%)
1	2,95	0,04	10
2	3,59	0,02	
3	2,40	0,09	

*valor máximo permitido estabelecido na CONAMA nº344 de 2004

Os valores mostram que os sedimentos apresentam baixo teor de matéria orgânica e por consequência baixo valor de COT. A legislação brasileira vigente indica que valores de COT acima de 10% podem gerar problemas ambientais relacionados à contaminação dos sedimentos.

Uma vez que a composição da matéria orgânica pode variar muito de um composto para o outro, a determinação única do teor de carbono pode não evidenciar um valor de grande importância para a matriz sedimentar.

Em áreas próximas a centros urbanos os dejetos humanos podem alterar muito a composição do material orgânico e com isso alterar significativamente a atuação desse material no corpo d'água e no sedimento.

4.2 Composição granulométrica do sedimento

A determinação da composição granulométrica do sedimento corrobora no entendimento de como os metais podem estar associados ao mesmo. Sabe-se que a fração mais fina tem maior relevância quanto ao seu poder de fixação do metal do corpo sedimentar. No Gráfico 1 estão apresentados os valores correspondentes a variação granulométrica dos três pontos amostrados.

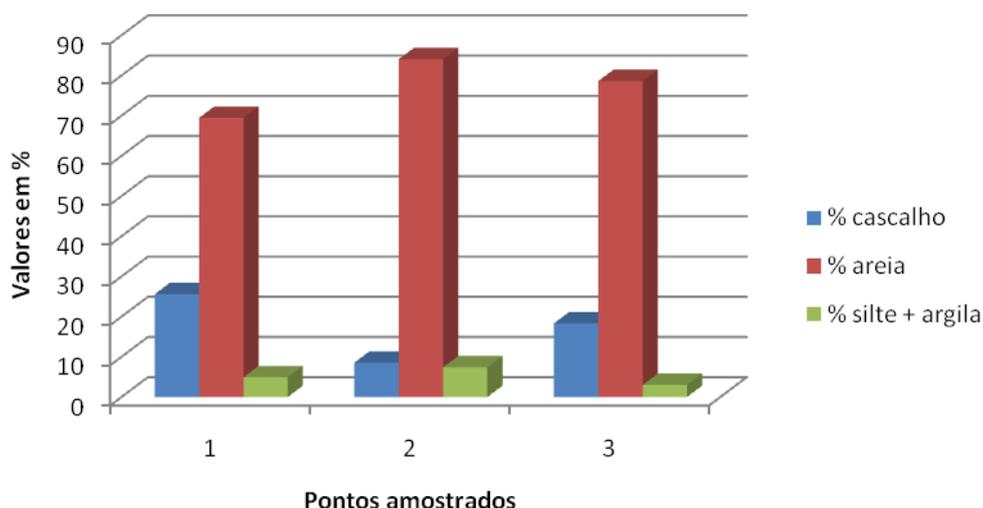


Gráfico 1: Composição granulométrica dos sedimentos

Uma análise preliminar do gráfico permite caracterizar a fração areia como a principal na composição sedimentar uma vez que cerca 70-80% da composição em todos os pontos analisados pertence a esta fração. A fração de maior granulometria, de menor importância ambiental quanto a fixação de metais, é abundante no ponto de amostra número 1 situado a margem direita do Ribeirão, seguida do ponto 3 também localizado na margem direita. O ponto número 2 localizado a margem esquerda é o que apresenta maior percentual de sedimento fino de maior interesse ambiental. Com os dados, pode-se dizer que o ponto dois apresenta maior tendência a fixação de metais quando comparado com os demais pontos.

Além da análise granulométrica, com a fração mais fina, foi realizado ensaio de fluorescência de Raios-X de forma a se determinar os principais constituintes dessa fração nos três pontos.

De acordo com a literatura, óxidos, hidróxidos e óxidos hidratados de ferro e manganês apresentam grande poder adsorptivo sobre metais e arsênio. Observando a Tabela 4, nota-se que a soma dos óxidos de ferro e manganês compõe cerca de 20% da composição total da amostra em todos os pontos o que indica grande poder adsorptivo dos sedimentos da região em estudo. O teor de voláteis obtidos por PPC pode ser relacionado com o teor

de material orgânico acrescentado do percentual de carbonatos presentes no corpo sedimentar.

Tabela 4: Composição (macro) da fração mais fina

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto3
SiO ₂ (%)	54,85	53,47	58,22
Al ₂ O ₃ (%)	8,99	9,82	11,34
Fe ₂ O ₃ (%)	22,84	21,85	18,29
TiO ₂ (%)	0,77	0,72	0,76
MnO (%)	0,17	0,12	0,12
MgO (%)	0,91	0,96	0,63
CaO (%)	1,60	1,68	0,52
Na ₂ O (%)	0,20	0,32	0,16
K ₂ O (%)	0,09	0,78	1,35
P ₂ O ₅ (%)	0,33	0,27	0,20
PPC (%)	7,55	8,80	7,42
Total (%)	99,09	98,79	99,01

Apesar de não ter atingido valores quantificáveis, foram observados picos de sinal de arsênio durante a realização dos ensaios de fluorescência como apresentado na Figura 15. Os picos detalhados podem ser visualizados no Anexo 1.

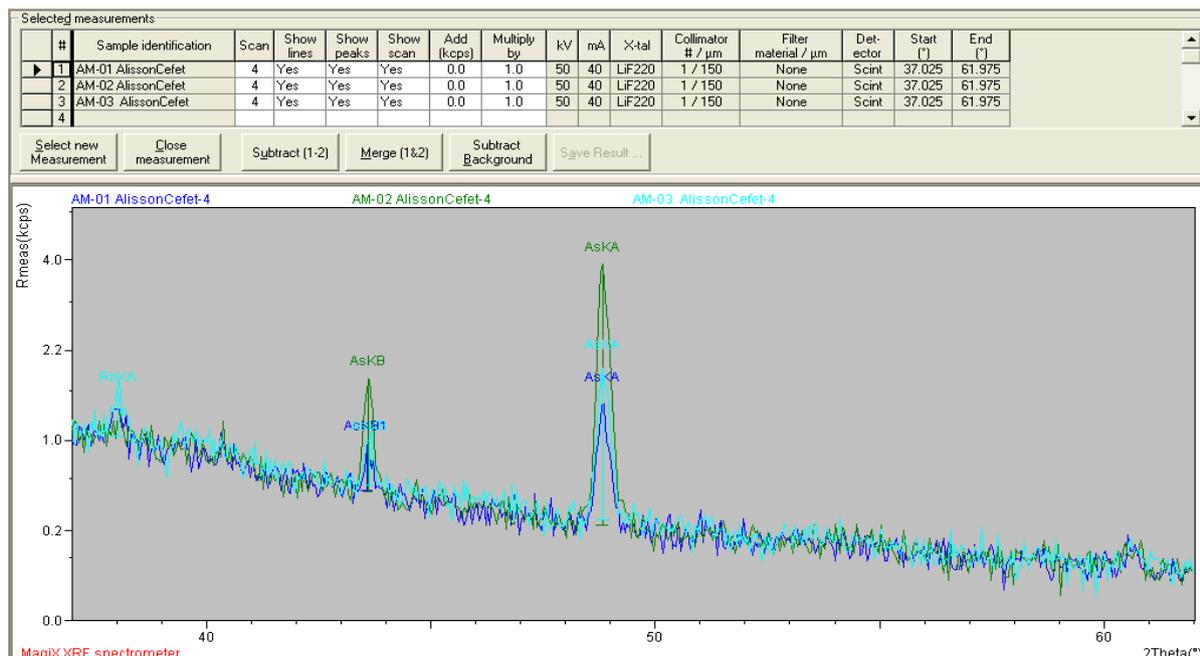


Figura 15: Picos de sinal de Arsênio apresentados no ensaio de fluorescência

4.3 Teor de metais e arsênio nas frações extraídas

Os ensaios de disponibilidade foram realizados com extração em água e em ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. A extração com água evidencia a fração de metais solúveis e mais facilmente trocáveis com o corpo d'água. Para essa extração, a concentração da maioria dos metais analisados está abaixo do limite de quantificação. Somente os íons cobre e zinco foram quantificados nessa extração e em quantidades abaixo dos limites estabelecidos na legislação. Os metais presentes no sedimento apresentam-se adsorvidos/absorvidos nessa matriz de tal forma que a dessorção em água pura é muito baixa corroborando com a afirmativa de Förstner, (1995) apud Pereira et al. (2007) que cerca de apenas 1% das substâncias que são despejadas nos ambientes aquáticos se mantêm solúvel na água, os 99% restantes são fixados e armazenados nos sedimentos. Os resultados para este ensaio podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração dos metais no extrato de água em comparação com a legislação vigente

Metal	Legislação CONAMA		Média P1 ± IC (mg Kg ⁻¹)	Média P2 ± IC (mg Kg ⁻¹)	Média P3 ± IC (mg Kg ⁻¹)
	Nível 1 (mg Kg ⁻¹)	Nível 2 (mg Kg ⁻¹)			
As	5,90	17,00	<LQ	<LQ	<LQ
Cd	0,60	3,50	<LQ	<LQ	<LQ
Pb	35,00	91,30	<LQ	<LQ	<LQ
Cu	35,70	197,00	2,28 ± 1,26	4,99 ± 0,56	1,65 ± 0,23
Cr	37,30	90,00	<LQ	<LQ	<LQ
Zn	123,00	315,00	5,44 ± 0,56	6,91 ± 0,96	7,63 ± 1,95

O alto teor de óxidos de ferro e manganês associados com outros componentes do sedimento como os carbonatos e material orgânico dificulta a dessorção do metal se nenhuma alteração físico-química acontecer no meio.

A extração com ácido clorídrico é utilizada por muitos autores (LEMES, 2001; COTTA et al., 2006; PEREIRA et al., 2007) para identificar a concentração de metais facilmente disponíveis.

Tabela 6: Concentração dos metais no extrato de HCl 0,1 mol L⁻¹ em comparação com a legislação vigente

Metal	Legislação CONAMA		Média P1 ± IC (mg Kg ⁻¹)	Média P2 ± IC (mg Kg ⁻¹)	Média P3 ± IC (mg Kg ⁻¹)
	Nível 1 (mg Kg ⁻¹)	Nível 2 (mg Kg ⁻¹)			
As	5,90	17,00	69,17 ± 3,93	181,67 ± 6,00	101,5 ± 2,40
Cd	0,60	3,50	0,99 ± 0,09	2,19 ± 0,55	1,37 ± 0,27
Pb	35,00	91,30	27,39 ± 1,24	22,51 ± 5,84	14,76 ± 2,51
Cu	35,70	197,00	45,58 ± 3,82	104,87 ± 3,85	24,39 ± 0,54
Cr	37,30	90,00	4,74 ± 0,84	5,29 ± 0,05	5,42 ± 0,35
Zn	123,00	315,00	74,7 ± 6,92	74,47 ± 2,51	51,6 ± 0,74

A concentração de metais extraídos por este extrator pode ser relacionada com o teor que pode ser dispensado no ambiente pelo sedimento, no caso da ocorrência de alterações físico-químicas no meio, sendo que a quantidade liberada depende das alterações.

Nessa extração, todos os metais apresentam concentração acima do limite de quantificação conforme valores expressos na Tabela 6. A análise mostra que as maiores concentrações dos metais encontra-se no ponto 2, exceto para a concentração de chumbo onde a maior concentração está no ponto 1. As concentrações de arsênio, cádmio e cobre mostram relação direta com o teor da fração fina, aumentando junto com este. A concentração de arsênio é a mais elevada em todos os pontos analisados corroborando com os estudos de Pereira et. al. (2007) que apontou uma forte anomalia na concentração de arsênio frente à concentração dos demais metais no sedimento do Ribeirão. Pode-se relacionar essa forte desorção nesta fração, com a parcial dissolução dos óxidos presentes, bem como a de carbonatos e com a desestabilização do material orgânico presente. A concentração de arsênio é maior que o nível 2 previsto pela legislação em todos os pontos (Gráfico 2). A concentração de cádmio mostra-se intermediária (entre o nível 1 e nível 2) em todos os pontos, assim como a concentração de cobre nos pontos 1 e 2 como observado nos gráficos 3 e 4. Os demais metais estão presentes em concentração abaixo do nível 1, não apresentando risco considerável segundo a legislação (gráficos não apresentados)

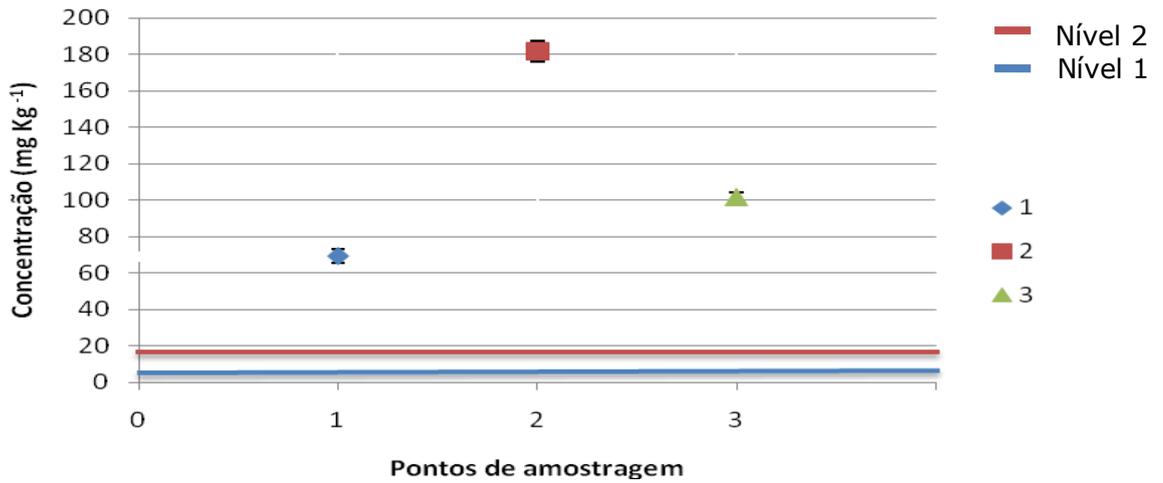


Gráfico 2: Concentração de arsênio na extração com HCl

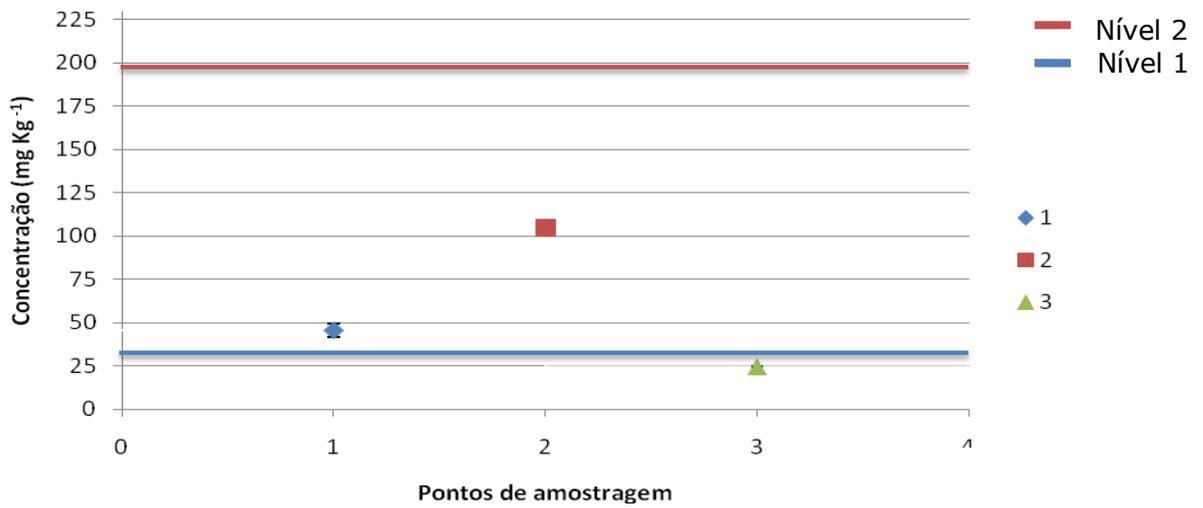


Gráfico 3: Concentração de cobre na extração com HCl

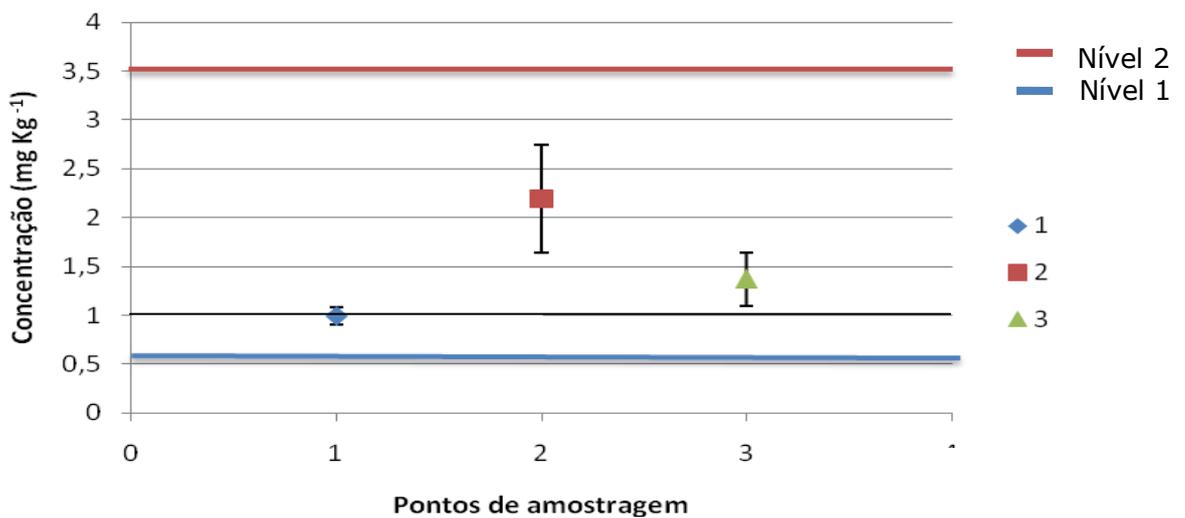


Gráfico 4: Concentração de cádmio na extração com HCl

A digestão pseudo total (digestão com água régia) disponibiliza além dos metais mais lábeis, aqueles de menor mobilidade associados a óxidos cristalinos de ferro e manganês, a matéria orgânica e a sulfetos. Além dessas frações, existe uma fração residual composta por silicatos que sofrem pouca ou nenhuma alteração no ensaio. Sendo assim, algumas metodologias utilizam ácido fluorídrico para romper a estrutura cristalina de silicatos disponibilizando todos os metais. Porém, procedimentos envolvendo ácido fluorídrico apresentam pouco ou nenhum valor ambiental, pois dificilmente os metais oclusos na rede cristalina dos silicatos serão disponibilizados para o meio em situação naturais. A digestão pseudo total tem sido muito empregada para análise de metais em sedimentos e solos (LIMA et al, 2001; JESUS et al., 2004; COTTA et al., 2006; LUIZ-SILVA et al., 2006; PEREIRA et al., 2007; MOREIRA et al., 2008; CRUVINEL et al., 2009; FERREIRA et al., 2010; VAREJÃO, et al., 2011). Os resultados do processo de digestão podem ser visualizados na Tabela 7.

Tabela 7: Concentração dos metais no processo de digestão pseudo total em comparação com a legislação vigente

Metal	Legislação CONAMA		Média P1 ± IC (mg Kg ⁻¹)	Média P2 ± IC (mg Kg ⁻¹)	Média P3 ± IC (mg Kg ⁻¹)
	Nível 1 (mg Kg ⁻¹)	Nível 2 (mg Kg ⁻¹)			
As	5,90	17,00	520,33 ± 17,21	1708,33 ± 19,29	657,67 ± 9,40
Cd	0,60	3,50	5,72 ± 0,75	18,45 ± 3,03	7,20 ± 2,17
Pb	35,00	91,30	47,11 ± 2,95	47,31 ± 4,94	32,77 ± 3,26
Cu	35,70	197,00	85,3 ± 4,73	217,10 ± 9,68	58,63 ± 2,30
Cr	37,30	90,00	154,25 ± 16,56	146,87 ± 1,86	191,03 ± 3,24
Zn	123,00	315,00	75,1 ± 11,62	74,46 ± 2,51	51,6 ± 0,74

Os valores apresentados mostram teores alarmantes para os metais e arsênio analisados. Com exceção do zinco, e do chumbo no ponto 3, todos os metais apresentam valores pelo menos acima do nível 1 apresentado na legislação conforme apresentado nos Gráficos 5, 6, 7, 8 e 9. No ponto 2, estão às maiores concentrações de arsênio, cádmio, cobre e chumbo; sendo que neste ponto a concentração de arsênio é cerca de 100 vezes maior que o limite superior da legislação. As altas concentrações encontradas apontam para problemas eminentes à biota local devido à contaminação por metais.

Se tomarmos o trabalho de Pereira et. al. (2007) como referência para os valores de metais e de arsênio na área de estudo, observamos que o teor de cromo e arsênio sofreram aumento, já os teores de zinco foram reduzidos. O teor de cobre quase não sofreu alteração. Os demais metais não foram objetos de estudo em 2007.

A concentração elevada de metais e de arsênio na digestão pseudo total revela a grande capacidade de retenção de metais nos sedimentos na área em estudo. Altas concentrações como observadas nesse estudo, apontam grande contaminação desse sedimento e por consequência do corpo d'água.

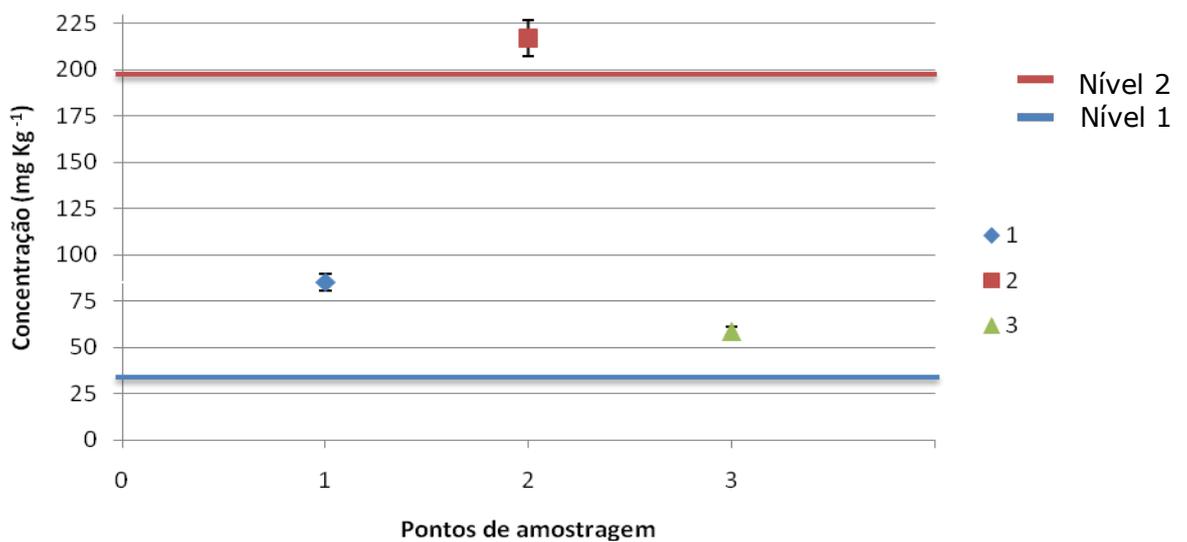


Gráfico 5: Concentração de cobre na extração água-régia

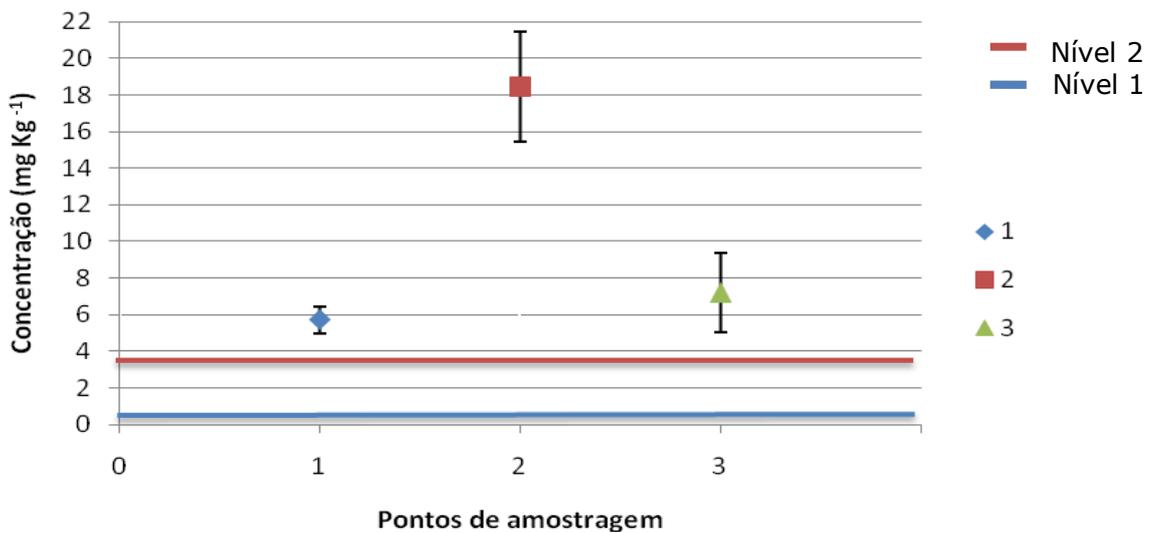


Gráfico 6: Concentração de cádmio na extração água-régia

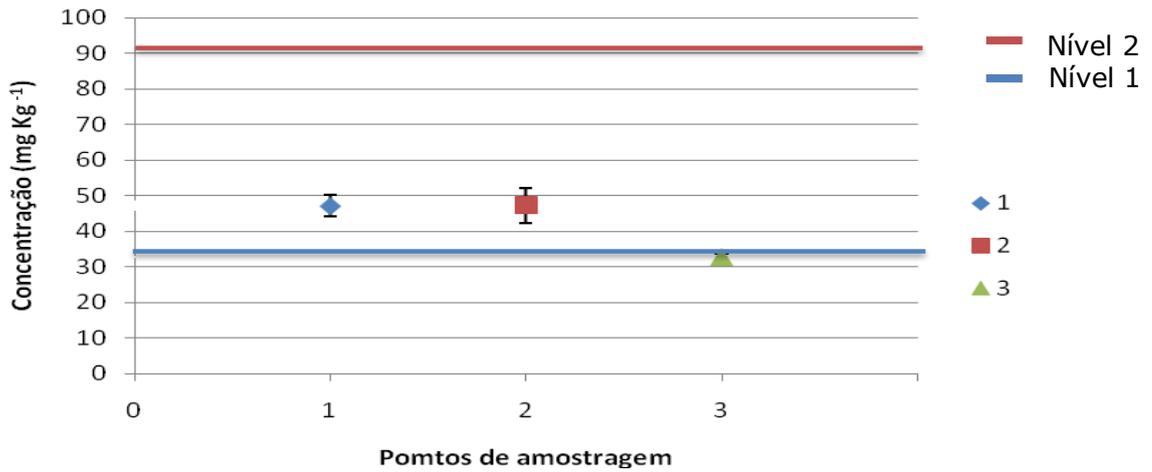


Gráfico 7: Concentração de chumbo na extração com água-régia

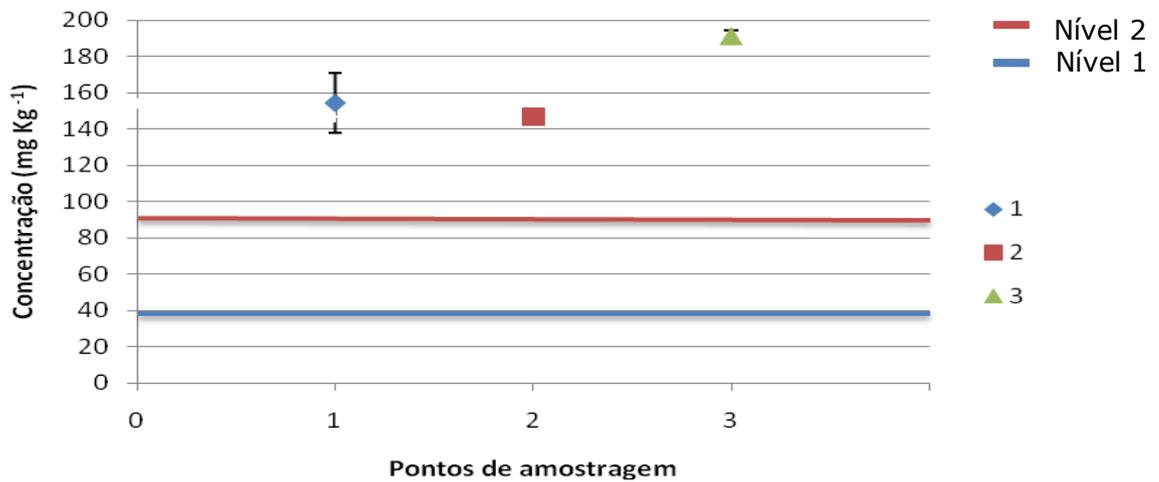


Gráfico 8: Concentração de cromo na extração com água-régia

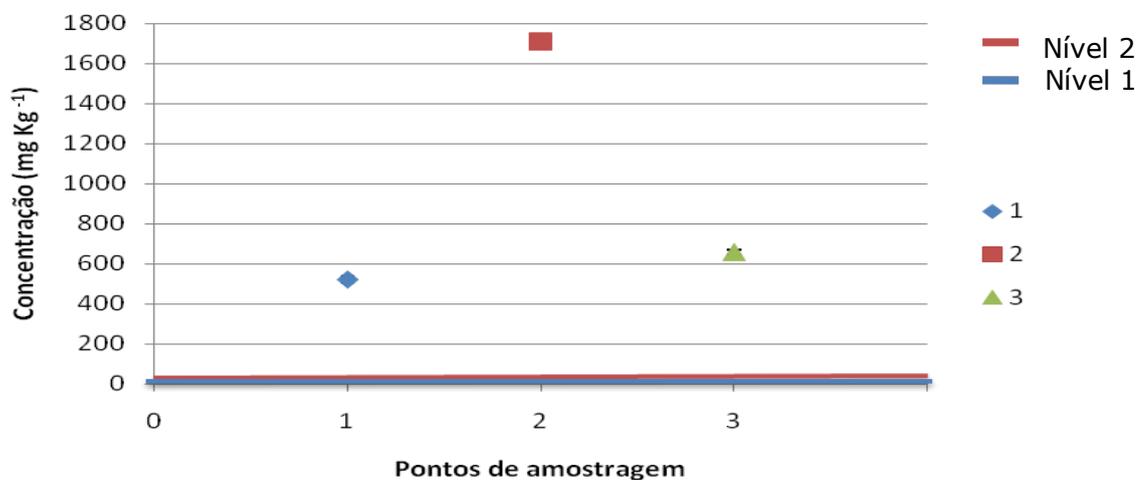


Gráfico 9: Concentração de arsênio na extração com água-régia

4.4 Impactos ambientais na área de estudo

As altas concentrações de metais e arsênio nos sedimentos avaliados podem provocar efeitos adversos à biota do entorno. As altas concentrações estocadas nos sedimentos pode ser fonte de contaminação do corpo d'água por remobilização dos contaminantes. Uma vez disponibilizados para o corpo d'água, os contaminantes podem ser transportados para outras regiões disseminando a área de contaminação. Os relatórios apresentados pelo IGAM para os dois últimos trimestres de 2010 revelam que a concentração de arsênio no corpo d'água do Ribeirão Cardoso extrapola o valor da legislação. Os altos valores encontrados por este órgão podem ser reflexos da remobilização desse contaminante presente no sedimento local.

5. CONCLUSÕES

Os sedimentos do Ribeirão Cardoso apresentam elevada concentração de contaminantes metálicos e de arsênio. Essa alta carga está associada à capacidade do sedimento de fixar os contaminantes que chegam ao Ribeirão carregado pelo corpo d'água e pela erosão das áreas do entorno mineral que apresenta elevada concentração de metais e de arsênio.

A atividade de mineração intensa da região apresenta-se como a principal forma de contaminação dos sedimentos e do corpo d'água. As concentrações pseudo total de Cd, Cu, Pb, Cr e As mostram-se muito elevadas ultrapassando o valor mínimo gerador de impacto previsto na legislação, sendo a concentração de As até 100 vezes maior que o valor permitido, porém essa concentração está associada a fração não disponível para o meio.

Entretanto, os estudos para frações de maior disponibilidade apresentaram concentrações alarmantes de As, Cd, e Cu. Os valores para As extrapolam em até 10 vezes o valor do nível de alarme da resolução 344 do CONAMA, evidenciando assim, anomalias para a concentração de arsênio quando comparadas com as concentrações dos metais estudados.

Essa forte retenção de contaminantes observadas, está associada à composição do sedimento da região devido às altas concentrações de óxidos de ferro e manganês presentes. O trabalho mostrou ainda correlação direta entre a concentração de contaminantes e a composição granulométrica do sedimento. O ponto 2 por apresentar maior porção de material mais fino, apresentou maior poder de adsorção/absorção para As, Cd, Pb e Cu, sendo este ponto o de maior contaminação estudado e o de maior interesse ambiental.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990.
- ALMEIDA, L. M. A. de; RIGOLIN, T. B. **Geografia**. Serie: Novo Ensino Médio 1ª ed. São Paulo: Editora Ática, 2003.
- ANDRADE, R. P. de; FIGUEIREDO, B. R.; MELLO, J. W. V. de; SANTOS, J. C. Z.; ZANDONADI, L. U. **Control of Geochemical Mobility of Arsenic by Liming in Materials Subjected to Acid Mine Drainage**. J. Soils Sediments. v.8, n.2, p.123-129, 2008.
- ANZECC/ARMCANZ - **Australian Guidelines for Water Quality Monitoring and Reporting**. Outubro, 2000. Disponível em: <<http://www.ea.gov.au/water/quality/nwqms/#monitor>>. Acesso em: 20/02/2005.
- ATLAS DE NOVA LIMA. 2005. Disponível em: <<http://www.google.com.br/url?sa=t&source=web&cd=8&ved=0CFUQFjAH&url=http%3A%2F%2Fwww.marcelopinheiro.com%2Fsite%2FAtlas%2FNov%2FAtlas%2520de%2520Nova%2520Lima%25202.doc&rct=j&q=ribeirao%20cardoso%20nova%20lima&ei=7yfZTK5Ecr0QHxwPD8Aw&usq=AFQjCNEOmXdBmGCxgGs6e5qAnaWjnKRNUw>>. Acesso em: 13 de mar. 2011.
- AUALITIA, T. U.; PICKERING, W. F. **Sediment Analysis – Liability of Selectively Extracted Fraction**. Talanta, 1988.
- BADRI, C. D.; ASTON, S. R. **Heavy metal occurrence and geochemical fractionation: the relationship of catchment soils to associated estuarine sediments**. Environmental Pollution 10, 1985, 61-75p.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BASÍLIO, M. S.; FRIESE, K.; LENA, J. C. de; NALINI JÚNIOR, H. A.; ROESER, H. M. P. **Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na Avaliação da Capacidade de Fixação de Metais por Resíduo de Mineradores de Ferro**. Química nova. v.28, n.5, p.822-828, 2005.
- CASTRO, S. V. de. **Efeitos de Metais Pesados Presentes na Água Sobre a Estrutura das Comunidades Bentônicas do Alto Rio das Velhas-MG**. 2006. Disponível em: < <http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/220M.PDF>>. Acesso em: 15 jan. 2011.

CAVALCANTI, R. L. de S.; NASCIMENTO, C. W. A. do. **Definição de Teores Naturais de Metais Pesados e Avaliação da Vulnerabilidade à Contaminação em Solos de Referência do Estado de Pernambuco.**

2009. Disponível em: <<http://www.eventosufrpe.com.br/jepex2009/cd/resumos/R0131-1.pdf>>. Acesso em 09 jan. 2011.

CHARLES, B.; FREDEEN, K. J. **concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry** – Perkin Elmer Corporation, 1997.

CLEMENT, R. E.; YANG, P. W. **Environmental analysis** – Review Anal. Chem. 69, p.251R-287R. 1995.

COMITÊ DE BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO DAS VELHAS – CBHRV, 2010. Disponível em: <<http://www.cbhvelhas.org.br/>>. Acesso em: 05 maio 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA Resolução n.344 de 25 de março de 2004.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. **Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil.** Química Nova. v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

CRUVINEL, P. B.; ROSOLEN, V. **Pesquisa de metais tóxicos nos sedimentos do córrego liso, localizado no distrito industrial de Uberlândia (MG).** 2009. Disponível em: < <http://www.ic-ufu.org/cd2009/PDF/IC2009-0028.pdf>>. Acesso em: 15 de jan. 2011.

Division of Superface Water. **Sediment Sampling Guide and Methodologies.** Ohio Environmental Protection Agency, 2ª Ed. 2001. Disponível em: <<http://www.epa.state.oh.us/portals/35/guidance/sedman2001.pdf>>. Acesso em: 08 fev. 2011

DROPPO, I. G. **A New Definition of Suspended Sediment: Implications for the Measurement and Prediction of Sediment Transport.** IA HS. v.283, p.3-12, 2002.

EDWARDS, K. H. Fluvial Environments. In: PERRY, C; TAYLOR, K. (Eds). **Environmental Sedimentology.** UK: Blackwell Publishing Ltd, 2007.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análise do solo. 2ª ed. Rio de Janeiro, 1979

ENVIRONNEMENTE CANADA. **Sediment Assessment Series: Basic Concepts and Program Highlights**. Factsheet 2. Ottawa: Environmental Protection Publications.

Environmental Protection Agency of United States (USEPA), **Sediment Sampling** 1994. Disponível em: <<http://www.dem.ri.gov/pubs/sops/wmsr2016.pdf>>. Acesso em: 08 fev. 2011.

Environmental Protection Agency of United States (USEPA), 1996. **METHOD 3050B**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 10 fev. 2011.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. de L. N. da. **Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil**. Revista da Gestão Costeira Integrada. v.10, n.2, .229-241, 2010.

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

FÖRSTNER, U.; WITTMAN, G. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlin, Heidelberg, 2ª ed. New York: Springer, 1981.

GIANNINI, P. C. F.; RICCOMINI, C. Sedimentos e Processos Sedimentares. In: TEIXEIRA, W; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLO, F. (organizadores) **Decifrando a Terra**. 2ª Reimpressão. São Paulo: Oficina de Textos, 2003.

HIBBERT, D. B.; GOODING, J. J. **Data Analysis for Chemistry: An Introductory Guide for Students and Laboratory Scientists**. Oxford University Press, 2006.

HILLERT, M. ICME (INTERNATIONAL COUNCIL ON METALS AND THE ENVIRONMENT). Newsletter, Vol. 5, No. 4. Ottawa, Canada. 1997. Disponível em: <http://www.icmm.com/industry_questdetail.php?rcd=4>.

- HOLLER, E. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- JESUS, H. C. de; COSTA, E. de A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. **Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos do Sistema Estuarino da Ilha de Vitória-ES**. Química Nova. v.27, n.3, p.378-386, 2004.
- LEITE, F. **Validação em Análise Química**. 5ª Ed. Campinas, São Paulo: Átomo, 2008.
- LEMES, M. J. de L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios mogiguaçu e pardo, São Paulo**. 2001. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-05032002-101204/es.php>>. Acesso em: 10 jan. 2011
- LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARRERA, P. B. **Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier**. Química Nova. v.24, n.6, p.734-742, 2001.
- LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C.; MACHADO, W. **Variabilidade Espacial e Sazonal da Concentração de Elementos-traço em Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos-Cubatão (SP)**. Química Nova. v.29, n. 2, p.256-263, 2006.
- MARIANI, C. F.; POMPÊO, M. L. M. **Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment – Rio Grande Reservoir, Brazil**. J. Soils Sediments. v.8, p.284-288, 2008.
- MEGURO, M. **Métodos em Ecologia (Apostila de Metodologias para a disciplina BIE-321 Ecologia Vegetal – Instituto de Biociências, USP)**. São Paulo, 2000.
- MOREIRA, S.; FAZZA, E. V. **Evaluation of water and sediment of the Graminha and Águas da Serra streams in the city of Limeira (Sp-Brazil) by Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence**. Spectrochimica Acta Part B. v.63, p.1432-1442, 2008.
- OLIVEIRA, E. **Apostila do curso de Espectrometria de Emissão Atômica: ICP-AES, Pós-Graduação (IQ-USP)**, 1998.

- PADIAL, P. R. **Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP)**. 2008. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/41134/.../Paula_Padial.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2011.
- PEDROSO, M. F. M. **Cobre**. In: CHASIN, A. A. M.; AZAVEDO, F. A. (Editores). *Metais: Gerenciamento da Toxicidade*. São Paulo: Intertox, 2003.
- PEREIRA, J. C.; GUIMARÃES-SILVA, A. K.; NALINI JÚNIOR, H. A.; PACHECO-SILVA, E.; LENA, J. C. de. **Distribuição, Fracionamento e Mobilidade de Elementos Traço em Sedimentos Superficiais**. *Química nova*. v.30, n.5, p.1249-1255, 2007.
- POLETO, C. **Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano**. 2007. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/11337/000597882.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 10 jan. 2011
- SALOMONS, W.; BRILIS, J.; SedNet contractors; SedNet Stakeholders Panel **Contaminatés Sediments in European Rives Basins**. SedNet, 2004. Disponível em: http://www.sednet.org/download/Sednet_booklet_final.pdf. Acesso em: 10 fev. 2011.
- SILVA, C. S. **Cromo**. In: CHASIN, A. A. M.; AZAVEDO, F. A. (Editores). *Metais: Gerenciamento da Toxicidade*. São Paulo: Intertox, 2003.
- SILVA, E. S. **Zinco**. In: CHASIN, A. A. M.; AZAVEDO, F. A. (Editores). *Metais: Gerenciamento da Toxicidade*. São Paulo: Intertox, 2003.
- SCORZELLI, I. B.; FRAGOMENI, A. L.; TOREM, M.L.; **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metarlugia Extrativa**, São Pedro-SP, 1998, p.255.
- SHIOWATANA, J.; MCLAREN, R. G.; CHANMEKHA, N.; SAMPHAO, A. **Fractionation of Arsenic in Soil by a Continuous-Flow Sequential Extraction Method**. *Journal Environment Qual.* v.30, p.1940-1949, 2001.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica** 8ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SUGUIO, K. **Geologia Sedimentar**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. **Avaliação de Exposição de Populações Humanas a Metais Pesados no Ambiente: Exemplo do Recôncavo Baiano**. Química Nova. v.15, n.2, p. 147-155, 1992.

TAYLOR, K.; PERRY, C.; **Environmental Sedimentology**. UK: Blackwell Publishing Ltd, 2007.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.; BISSON, M. **Sequential Extraction procedure for Speciation of Particulatê Trace Metals**. Analytical chemistry. v.51 p.844-851.

TORRES, R. F. **Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de marê receptor de efluentes de carcinicultura**. 2009. Disponível em : < http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Monografias/10_RoselineFreireUFC.pdf>. Acesso em 08 jan. 2011.

VAREJÃO, E. V. V.; BELLATO, C. R.; FONTES, M. P. F.; MELLO, J. W. V. **Arsenic and trace metals in river water and sediments from the southeast portion of the Iron Quadrangle, Brazil**. Environ Moint Assess. v.172, p.631-642, 2011.

VAZ, A. J.; LIMA, I. V. **Imunotóxicologia dos Metais**. In: CHASIN, A. A. M.; AZAVEDO, F. A. (Editores). Metais: Gerenciamento da Toxicidade. São Paulo: Intertox, 2003

WARNKEN, K. W.; GILL, G. A.; GRIFFIN, L. L.; SANTSCHI, P. H.; **Mar. Chem.** V.73, p.215, 2001.

7. ANEXO 1

Espectros das Amostras de Sedimento AM Fluorescência de Raios X

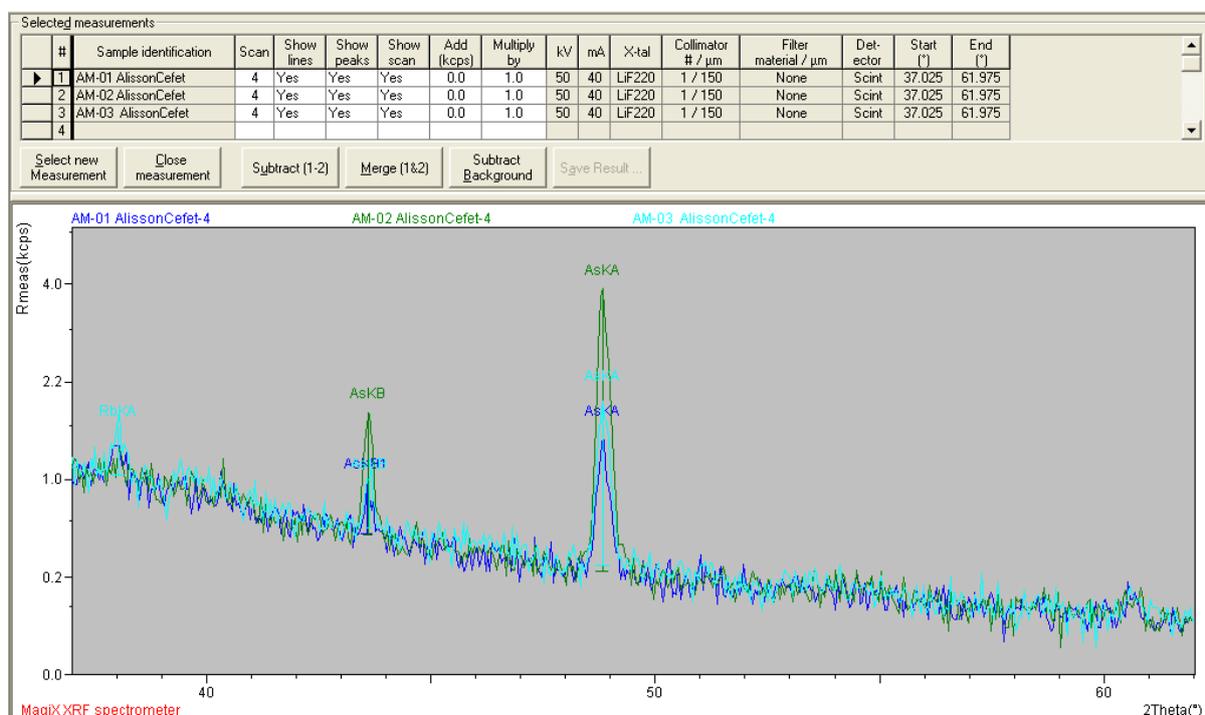


Figura A1 – Interpolação dos picos de sinal de arsênio dos três pontos de amostragem

Tabela A1 – Dados dos espectros da Fluorescência de raios X

Amostra AM-01

Peak #	Energy (keV)	2Theta (°)	Width (°)	Peak (kcps)	Backgr. (kcps)	Significance	Matched line 1
1	11.728	43.581	0.25	0.433	0.523	5.98	As KB1
2	10.533	48.827	0.25	1.208	0.284	22.68	As KA1,2

Amostra AM-02

Peak #	Energy (keV)	2Theta (°)	Width (°)	Peak (kcps)	Backgr. (kcps)	Significance	Matched line 1
1	11.718	43.616	0.2	1.282	0.512	17.92	As KB1,3
2	10.533	48.828	0.3	3.628	0.283	68.15	As KA1,2

Amostra AM-03

Peak #	Energy (keV)	2Theta (°)	Width (°)	Peak (kcps)	Backgr. (kcps)	Significance	Matched line 1
1	13.357	38.044	0.3	0.553	1.044	5.42	Rb KA1,2
2	11.714	43.632	0.15	0.436	0.565	5.81	As KB1,3
3	10.53	48.841	0.3	1.638	0.313	29.27	As KA1,2

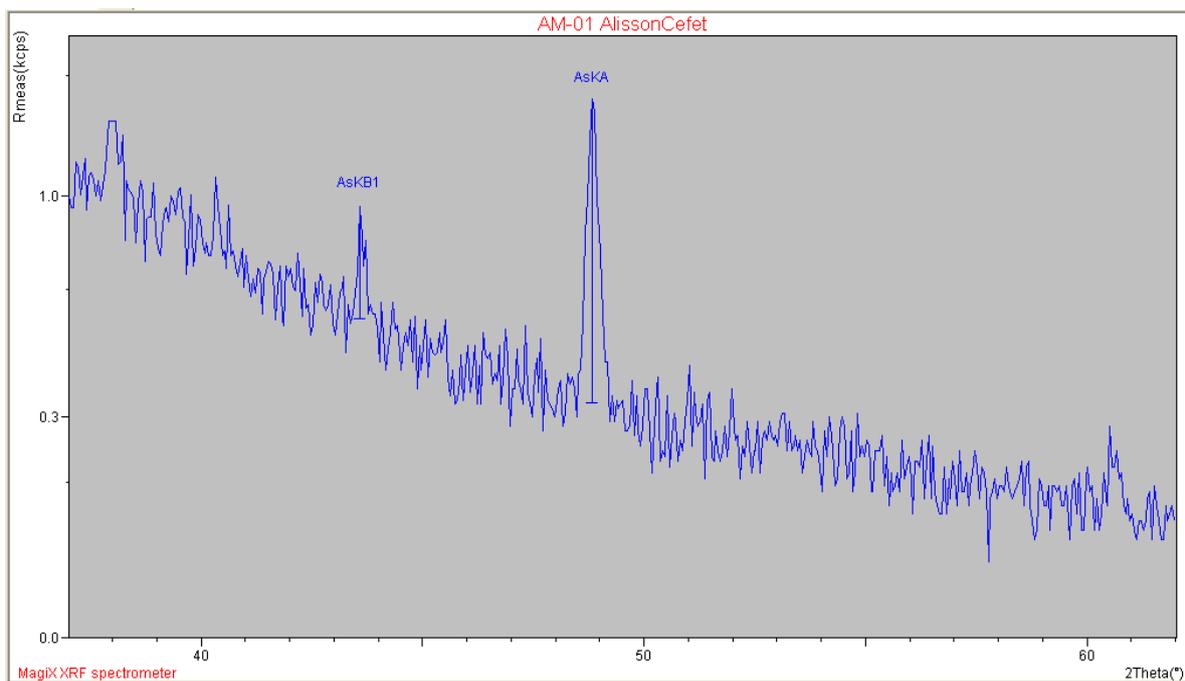


Figura A2 – Picos de sinal de arsênio do ponto de amostragem 1

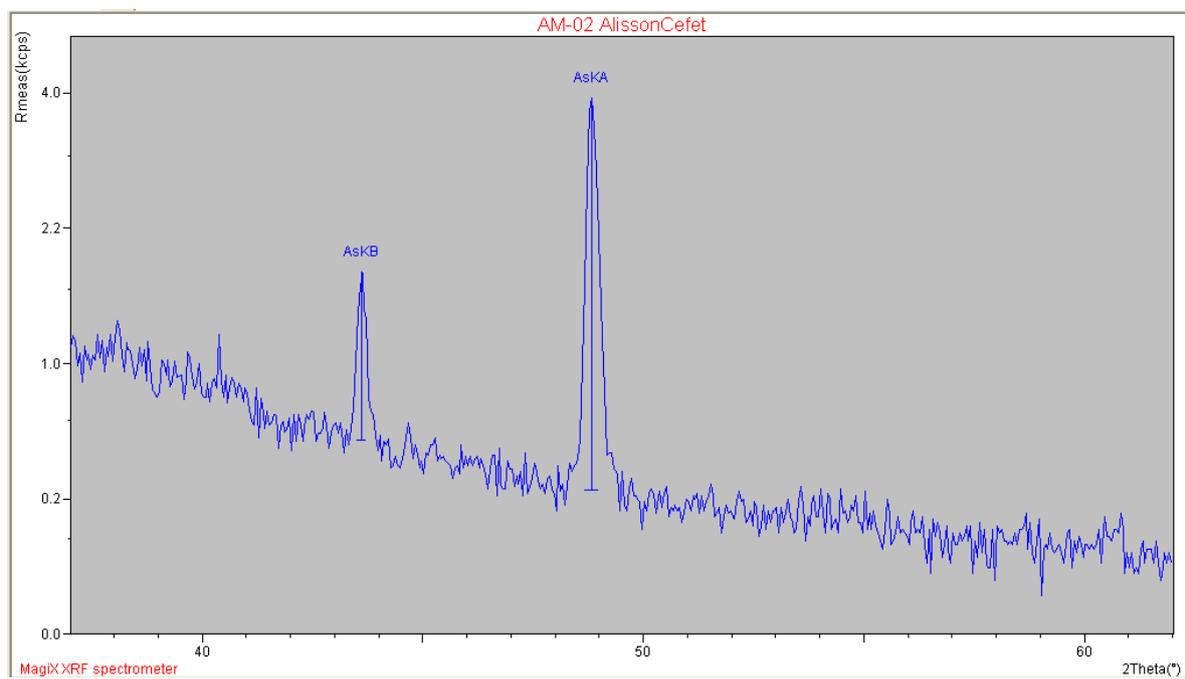


Figura A3 – Picos de sinal de arsênio do ponto de amostragem 2

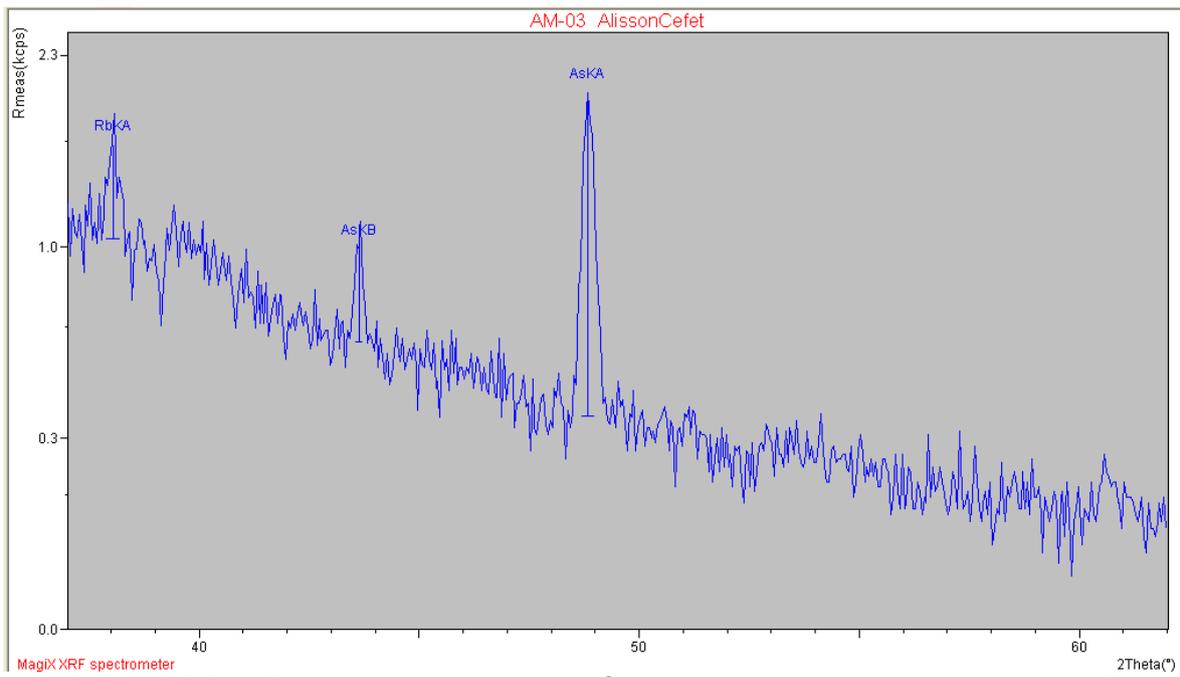


Figura A4 – Picos de sinal de arsênio do ponto de amostragem 3