

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**



**DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO  
SÃO JOÃO**

**DÉBORA DA SILVA ALMEIDA**

**RIO DE JANEIRO**

**MARÇO, 2012**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DÉBORA DA SILVA ALMEIDA

DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO SÃO  
JOÃO

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentado ao Instituto de Química da UFRJ  
para obtenção do título de Químico com  
Atribuições Tecnológicas.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Iracema Takase - IQ/UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Danielle M. de Araújo Stapelfeldt – Campus Macaé/UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lola Maria Braga Gomes - IQ/UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Zélia Therezinha Custódio Leite - IQ/UFRJ

Rio de Janeiro  
Março de 2012

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por me abençoar, não somente durante o curso, mas ao longo de toda minha vida.

A minha família, em especial a meus pais, que foram a base de tudo em minha vida e sem os quais eu jamais teria conseguido alcançar esta vitória.

Ao meu amor, Alan, por me dar carinho e apoio nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos, pelo companheirismo e por tornarem esta longa caminhada menos cansativa e muito mais divertida.

Às professoras Iracema e Danielle, pelas orientações e disponibilidade na elaboração deste trabalho.

Ao Humberto, ao Rodolfo e à Camille pelo auxílio nas análises.

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

**TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO RIO SÃO JOÃO**

**ALUNO: Débora Da Silva Almeida**

**ORIENTADORES: Iracema Takase, DQA – Instituto de Química - UFRJ**

**Danielle Stapelfeldt, Campus Macaé – UFRJ**

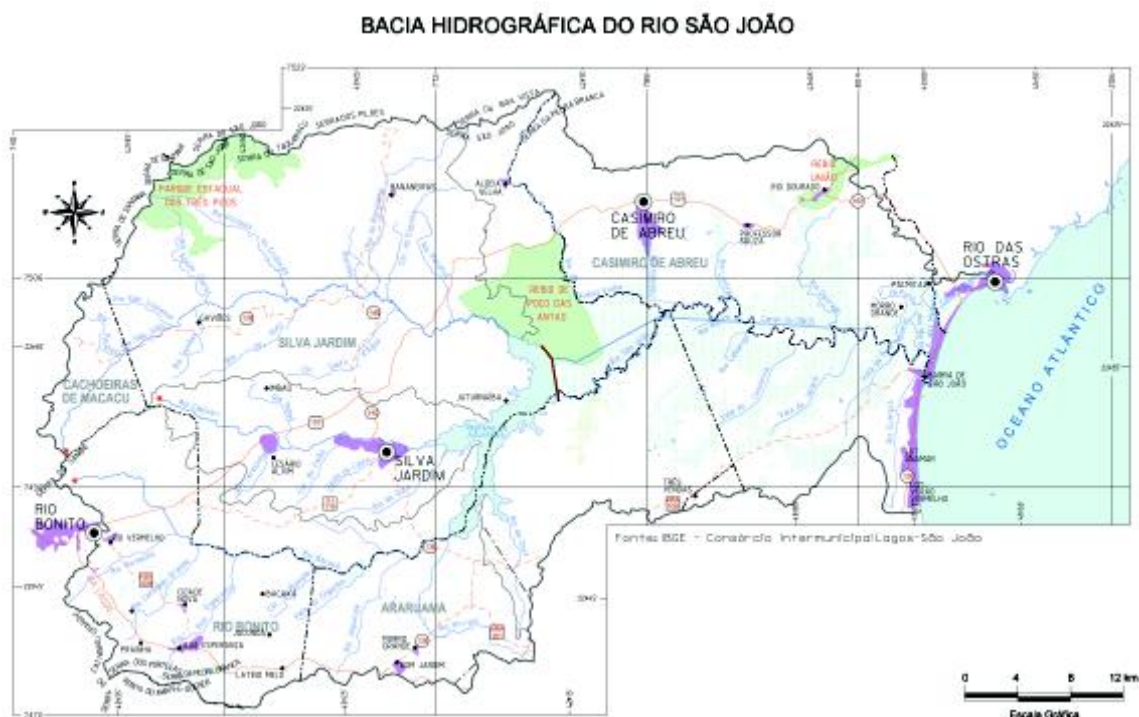
O rio São João é um dos principais cursos de água do estado do Rio de Janeiro. Integram o território da bacia hidrográfica do rio São João oito municípios: Cachoeiras de Macacu, Rio Bonito, Casimiro de Abreu, Araruama, São Pedro da Aldeia, Cabo Frio, Rio das Ostras e Silva Jardim. A água proveniente do rio São João e afluentes é fundamental para a sobrevivência do homem, sendo uma importante fonte de abastecimento da região. A represa de Juturnaíba, que integra a bacia, é hoje responsável pelo abastecimento domiciliar e industrial de diversos municípios na região dos Lagos. Poucos estudos foram realizados na região sobre a qualidade da água principalmente por influência antropogênica, o que torna esta proposta de estudo da qualidade da água de fundamental importância. O objetivo deste projeto foi investigar os efeitos causados na qualidade das águas superficiais da bacia do rio São João pela influência antropogênica. Foram determinados metais, como ferro, níquel, manganês, cobre, chumbo, cádmio, zinco, arsênio e mercúrio. Com base na Resolução CONAMA 357 de 2005, foram encontrados altos valores de condutividade nos pontos 8, 9 e 10 no rio São João indicando que os mesmos estão sob forte influência da água do mar. Os teores de Mn, Fe, Cr, Hg, Ni, Zn, e Pb determinados nas duas coletas apresentaram-se em conformidade em relação à Resolução. A concentração de Cu esteve acima do limite em apenas um ponto na primeira amostragem no rio São João, porém todas as amostras salinas coletadas na segunda amostragem ultrapassaram o VMP. Três pontos no rio São João e oito pontos na costa litorânea apresentaram teor de arsênio acima do limite, com amostras atingindo até sete vezes o valor máximo permitido.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	9
2. Objetivo.....	12
3. Revisão Bibliográfica.....	13
3.1 Qualidade de águas superficiais.....	13
3.2 Metais Pesados.....	15
3.2.1 Cobre.....	19
3.2.2 Ferro.....	20
3.2.3 Manganês.....	22
3.2.4 Níquel.....	23
3.2.5 Zinco.....	24
3.2.6 Cádmio.....	26
3.2.7 Chumbo.....	27
3.2.8 Cromo.....	29
3.2.9 Mercúrio.....	30
3.2.10 Arsênio.....	31
3.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....	33
3.4 Espectrometria de Absorção Atômica: Atomização por Vapor Frio.....	35
4. Materiais e Métodos.....	37
4.1 Campanhas Amostrais.....	37
4.2 Determinação de metais por ICP-OES.....	39
4.3 Determinação de Hg por absorção atômica.....	40
5. Resultados e Discussão.....	41
6. Conclusões.....	52
7. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	53
8. Referências Bibliográficas.....	54
ANEXO I.....	58

## 1. Introdução

A bacia do rio São João, mostrada na figura 1, cobre cerca de 2.160 Km<sup>2</sup> e nela estão inseridos parcialmente os municípios de Cachoeiras de Macacu, Rio Bonito, Casimiro de Abreu, Araruama, Cabo Frio e Rio das Ostras e integralmente apenas o município de Silva Jardim. A bacia está localizada a 220° 20' e 220° 50' de latitude sul e 420° 00' e 420° 40' de longitude oeste, possui formato de uma pêra sendo a maior distância leste-oeste de 67 km e a maior norte-sul de 43 km. O ponto mais elevado está a 1.719 metros de altitude. O rio São João é considerado um dos principais cursos de água do Estado do Rio de Janeiro e inicia-se a 800 m de altitude, no município de Cachoeiras de Macacu, num ramo da Serra do Mar conhecida por Serra do Sambê. O local de deságue no oceano está entre a vila de Barra de São João, na margem esquerda, e o povoado de Santo Antônio, que pertence a Cabo Frio, na margem direita (CILSJ, 2002).



**Figura 1:** Bacia Hidrográfica do Rio São João. Fonte: CILSJ

Fato de fundamental importância para a região foi a construção em 1978 da barragem de Juturnaíba, executada pelo Departamento Nacional de Obras e Saneamento (DNOS). A obra possuía como principais objetivos, acumular maior volume de água para garantir o abastecimento domiciliar e industrial na região dos Lagos, em especial dos municípios de Cabo Frio, Arraial do Cabo, São Pedro de Aldeia, Iguaba Grande, Araruama, Saquarema e também de Rio Bonito e Silva Jardim; controlar as cheias na baixada do Rio São João, no trecho a jusante da barragem e assegurar água para irrigação de 31.800 ha de terras agrícolas na baixada selecionada. Entretanto, o projeto é considerado um verdadeiro fracasso social e comercial causador de grandes problemas ambientais (CILSJ, 2002).

O rio São João, antes das obras de construção da barragem de Juturnaíba, possuía um curso contínuo e sinuoso com comprimento em torno 133 km. A cerca de 63 km da nascente recebia pela margem direita o canal Revólver ou Sangradouro, que servia de escoadouro da Lagoa de Juturnaíba. O rio Bacaxá que apresentava 36,5 Km de comprimento, assim como o Capivari com 25,2 Km alimentavam a Lagoa de Juturnaíba cuja superfície era de 5,56 Km, o volume da ordem de 10 milhões de m<sup>3</sup> e profundidade média de 4 m (CILSJ, 2002).

Após a conclusão das obras implantadas pelo Departamento Nacional de Obras de Saneamento, a lagoa de Juturnaíba foi extinta e o rio São João perdeu 13 Km de leito, que encontram-se submersos nas águas da represa.

De acordo com o censo 2010 realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), os municípios que integram a região da bacia do rio São João possuem no total uma população com 658.709 habitantes, dos quais 562.211 vivem em área urbana e 96.498 na zona rural, conforme mostrado na tabela 1.

**Tabela1.** População residente nos municípios que integram a bacia do rio São João – Censo 2010.

Município	População		
	Total	Urbana	Rural
Cabo Frio	186.222	140.466	45.756
Araruama	112.028	106.519	5.509
São Pedro da Aldeia	88.013	82.286	5.727
Casimiro de Abreu	35.373	28.533	6.840
Rio Bonito	55.586	41.267	14.319
Silva Jardim	21.360	16.126	5.234
Rio das Ostras	105.757	99.999	5.758
Cachoeiras de Macacu	54.370	47.015	7.355
<b>Totais</b>	<b>658.709</b>	<b>562.211</b>	<b>96.498</b>

Fonte: IBGE – Censo 2010.

Os principais usos do ecossistema aquático do rio São João são: abastecimento público; irrigação; consumo industrial; extração de areia; criação de peixes; dessedentação de animais domésticos; manutenção da biodiversidade; pesca; recreação e navegação. A região é marcada por intensa atividade agropecuária, com destaque para criação de gado para corte e leite, piscicultura, avicultura, suinocultura e criação de cavalos. Em relação à agricultura, a plantação de cítricos é a de maior predominância, seguida de cana de açúcar, mandioca, banana, coco, feijão, inhame, mamão, maracujá e milho, além de gramíneas e forrageiras plantadas.

O abastecimento público é feito pelas empresas Companhia Estadual de Águas e Esgotos (CEDAE), Águas de Juturnaíba, Prólago e por Serviço Municipal Autônomo e são abastecidos os municípios de Rio Bonito (parte), Silva Jardim, Casimiro de Abreu, Araruama, São Pedro da Aldeia, Cabo Frio, Armação dos Búzios, Iguaba Grande, Arraial do Cabo e Saquarema.



Grandes volumes de água da Bacia são destinados à irrigação de lavouras que estão localizadas tanto à montante quanto à jusante da represa. Os cultivos à montante do reservatório que mais consomem água para irrigação são o de inhame e os de cítricos, e à jusante, pode-se citar o de arroz, de cítricos e de cana-de-açúcar. A lavoura de arroz necessita de um tipo de irrigação por inundação sendo, portanto, a que consome os maiores volumes de água, em média 12.500 m<sup>3</sup>/ ha/ ano.

Outro aspecto relevante a ser citado é a importância ambiental da bacia do Rio São João, pois a mesma representa uma fonte para o equilíbrio de todo o ecossistema da região. Em áreas próximas à bacia, há uma Unidade de Conservação, a Reserva Biológica Poço das Antas, destinada à preservação de uma amostra da Mata Atlântica Costeira e seus ecossistemas associados, assim como de espécies de flora e fauna ameaçadas de extinção, por exemplo, o mico-leão-dourado, que só ocorre naturalmente nas florestas do norte fluminense.

A partir da análise de todos os dados e informações descritos acima, é notável a importância da bacia hidrográfica do rio São João. Contudo, encontram-se na literatura poucos estudos a respeito da qualidade da água nesta região, o que justifica a proposta deste projeto.

## **2. Objetivo**

Este trabalho tem o objetivo de investigar os efeitos causados na qualidade das águas superficiais da Bacia do Rio São João por influências antropogênicas, tais como: lançamento de efluentes domésticos, agropecuária e também pelo represamento da Lagoa de Juturnaíba. Serão determinados metais, como ferro, níquel, manganês, cobre, chumbo, cádmio, zinco, arsênio e mercúrio.

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### ***3.1 Qualidade de águas superficiais***

A água doce é um recurso natural finito, essencial à vida e cuja qualidade vem sendo comprometida de forma alarmante. O termo recurso hídrico é empregado quando a água é considerada um bem econômico. Os recursos hídricos são utilizados para os mais variados fins: consumo humano, dessedentação de animais, uso industrial, geração de energia elétrica, irrigação e navegação e, portanto, é inquestionável a importância de sua preservação (IGAM, 2003).

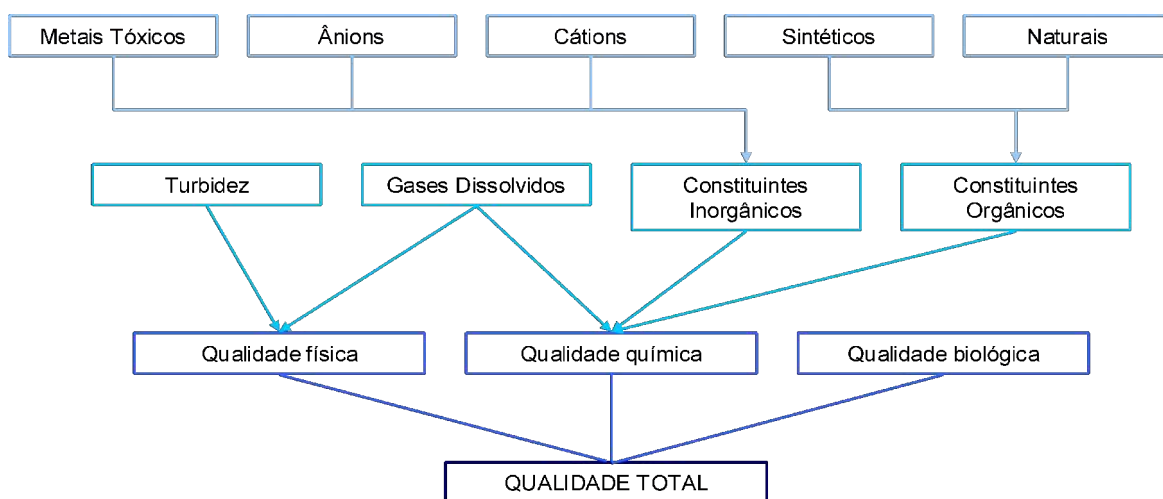
Entretanto, o crescimento populacional, o uso indiscriminado da água e a ausência de políticas públicas voltadas para sua preservação estão tornando a água potável um recurso cada vez mais raro e escasso.

O consumo humano associado às atividades socioeconômicas requer a captação de grandiosos volumes de água cuja principal fontes são rios, lagos, represas e aquíferos subterrâneos. A qualidade destas águas difere bastante devido ao seu local de origem e aos fatores ambientais dos locais por onde circulam, entretanto estas características naturais têm sofrido enorme influência das atividades antrópicas (BRAGA, 2006).

Dentre estes fatores que afetam a qualidade da água para fins de abastecimento doméstico, podem ser consideradas como as principais fontes de poluição os efluentes domésticos, os efluentes industriais e o deflúvio superficial urbano e agrícola. Os efluentes domésticos possuem em sua composição básica contaminantes orgânicos, nutrientes e microorganismos, que podem apresentar patogenicidade ou não. Os poluentes de origem industrial geram contaminações potencialmente complexas devido à natureza, concentração e volume dos resíduos produzidos. Atualmente, existem legislações que estabelecem limites para o lançamento de efluentes industriais e, devido à preocupação mundial com a

preservação dos recursos naturais, há uma tendência no sentido de fiscalizar e controlar de forma cada vez mais efetiva o despejo destes poluentes. O deflúvio superficial agrícola gera poluentes constituídos de sedimentos, nutrientes, agroquímicos e dejetos animais (MERTEN, 2002).

As características físicas, químicas e biológicas são os parâmetros utilizados para realizar a avaliação da qualidade da água. O conjunto destas informações pode atingir elevados graus de complexidade e representa a qualidade total da água, conforme mostrado na figura 2.



**Figura 2.** A árvore da qualidade total da água. Fonte: BRAGA, 2006

A presença de elementos potencialmente tóxicos em águas superficiais causa danos ao meio ambiente e pode ser altamente prejudicial à saúde pública. Os processos geoquímicos são responsáveis pela ocorrência natural de metais nos sistemas aquáticos, porém a ampla utilização de compostos metálicos pelas indústrias e os despejos irregulares dos resíduos aumentam cada vez mais a concentração destes elementos nos corpos d'água, tornando-os impróprios para o uso em um largo espectro de finalidades. Conseqüentemente, há um grande número de pesquisas voltadas para a quantificação da poluição por metais em bacias hidrográficas (YABE, 1998).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou em 2008 um relatório intitulado *Safer Water, Better Health* cujo objetivo foi avaliar e estimar as doenças que ocorrem devido à qualidade da água, saneamento e higiene, destacando o quanto uma doença pode ser prevenida através de um maior acesso à água potável e de uma melhor higiene. Segundo dados deste relatório, estima-se que 3,6 milhões de pessoas morrem anualmente devido às doenças causadas pela má qualidade da água e cerca de 900 milhões de pessoas vivem em estado de “estresse hídrico”, ou seja, em situação onde não há acesso a um abastecimento seguro de água. O estudo também revelou que 10% dos problemas gerados por doenças no mundo todo poderiam ser evitados com um melhor gerenciamento da água, com melhorias no sistema de fornecimento de água potável, mais saneamento e higiene (WHO, 2008).

Todos os fatores e dados abordados corroboram a importância do controle e da preservação da qualidade da água para a saúde humana e para o meio ambiente.

### ***3.2 Metais Pesados***

Define-se como metais pesados aqueles elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm<sup>3</sup> ou número atômico maior do que 20. Usualmente, este termo está associado a elementos que possuem caráter prejudicial ao meio ambiente e ao ser humano, capazes de provocar diversos danos à biota (TSUTIYA, 2006).

Os metais pesados estão amplamente distribuídos na natureza e podem ser originados por meio de processos naturais, tais como vulcanismo terrestre e depósitos naturais ou antropogênicos, efluentes domésticos e industriais, emissões atmosféricas e processos industriais. O termo metais pesados engloba um grande número de elementos que apresentam propriedades em comum, porém com particularidades distintas e, portanto, faz-se necessário um estudo mais aprofundado a respeito das peculiaridades de cada elemento pertencente a

este grupo. Uma forma usual de diferenciá-los e classificá-los baseia-se na essencialidade de cada metal aos seres vivos.

Os metais pesados classificados como essenciais são aqueles considerados benéficos e indispensáveis para os seres vivos, podendo ser denominados também como micronutrientes, enquadram-se nesta classe o cobre, o ferro, o manganês, o níquel e o zinco.

Por outro lado, os metais pesados não-essenciais são aqueles que não apresentam função alguma no metabolismo e são extremamente tóxicos em concentrações elevadas, são eles o cádmio, o chumbo, o cromo, o arsênio e o mercúrio (SALGADO, 1996).

É válido ressaltar que, até mesmo os metais considerados como essenciais, são importantes para os seres vivos apenas dentro de uma faixa restrita de concentração, qualquer desequilíbrio pode causar danos irreversíveis aos organismos, o que justifica a importância do monitoramento dos níveis destes elementos.

A tabela 2 foi montada com resultados de análises de metais em água reportados na literatura, como pode ser visto o teor dos metais pode variar numa escala de até 20.000 vezes de acordo com a região estudada e as atividades industriais desenvolvidas no local. As tabelas 3 e 4 exibem de forma resumida as toxicidades dos metais essenciais e não essenciais, respectivamente.

**Tabela 2.** Resultados de análises de metais reportados na literatura.

Metal	Concentração média (µg/L)		
<b>Fe</b>	90.220,00		
	4,00		
	561,53		

**Tabela 3.** Toxicidade dos metais essenciais.











<b>Metal</b>	<b>Toxicidade</b>	<b>Aspecto</b>
<b>Cu</b>	Liga-se a macromoléculas, como DNA ou enzimas contendo grupamentos <u>sulfidrilas</u> .	
<b>Fe</b>	Afeta os mecanismos imunológicos não específicos.	
<b>Mn</b>	Provoca inflamação nos pulmões (pneumonia química) e anormalidades no cérebro .	
<b>Ni</b>	Causa <u>pneumonite</u> intersticial difusa e edema cerebral, hipertermia, tosse, tontura, mal-estar generalizado, vômitos, pulso rápido e colapso.	
<b>Zn</b>	Pode causar alterações na absorção do cobre, além de provocar distúrbios gastrointestinais.	

Tabela 4. Toxicidade dos metais não essenciais.

<b>Metal</b>	<b>Toxicidade</b>	<b>Aspecto</b>
<b>Cd</b>	Atinge principalmente os rins e o fígado.	
<b>Pb</b>	Interfere em diversas funções celulares.	
<b>Cr</b>	Penetra nas células, gerando radicais livres. Pode causar danos estruturais ao DNA e causar câncer.	
<b>Hg</b>	Nocivo ao sistema nervoso, reprodutivo, digestivo, renal, cardíaco, imunológico, respiratório, entre outros.	
<b>As</b>	Interrompe a expressão de diversos genes, em especial aqueles que participam das vias de transdução de sinal.	

### 3.2.1 Cobre

O cobre é um metal que apresenta coloração marrom-avermelhada e que possui quatro estados de oxidação: metálico ( $\text{Cu}^0$ ), íon cuproso ( $\text{Cu}^+$ ), íon cúprico ( $\text{Cu}^{++}$ ) e íon trivalente ( $\text{Cu}^{+++}$ ). Características como elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, baixa corrosividade e capacidade de se amalgamar são observadas neste metal (PEDROZO, 2001).

Na natureza, o cobre encontra-se amplamente distribuído tanto no estado elementar, como em sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Sua principal fonte natural são as poeiras, os vulcões, os processos biogênicos, incêndios florestais e névoas aquáticas. Pode ser também distribuído através do meio ambiente pela precipitação e fluxo das águas que transportam as partículas, uma fonte importante de cobre nos sedimentos aquáticos oceânicos são os organismos mortos. Seu uso industrial está associado à combinação única de propriedades como durabilidade, condutividade e maleabilidade, o que determina sua ampla aplicação em ligas; manufatura de fios e condutores; galvanoplastia; utensílios de cozinha; tubulações residenciais e para linhas de serviço; manufatura de moedas; inseticidas; tintas incrustantes; baterias; eletrodos e pigmentos.

No meio ambiente aquático, a espécie bivalente é o estado de oxidação mais importante, pois as espécies monovalentes presentes no meio, quando não se encontram complexadas, são rapidamente oxidadas por qualquer agente oxidante presente na água. Ânions como sulfatos e carbonatos são ligantes inorgânicos que se ligam preferencialmente ao íon cúprico, mas este íon pode ligar-se também a compostos orgânicos ou, ainda, adsorver-se rapidamente a óxidos metálicos hidratados, por exemplo, pode-se citar os óxidos de ferro, alumínio e manganês. Tanto os complexos quanto os compostos cúpricos geralmente apresentam-se solúveis em água (PEDROZO, 2001).



Como já foi dito, o cobre é um metal essencial e esta essencialidade se deve a sua incorporação a um grande número de enzimas e proteínas estruturais, em alguns processos é requisitado como co-fator, em outros como componente alostérico, conferindo estrutura apropriada para a ação catalítica. Este metal é o principal componente do centro catalítico de diversas enzimas redox e sua presença é essencial para processos fisiológicos normais, como respiração celular, síntese de melanina, biossíntese de tecido conectivo, defesa contra radicais livres e metabolismo de ferro intracelular. Por outro lado, o excesso de cobre promove reações adversas como deslocamento do metal de seus sítios de ligação resultando em alterações nas membranas, como despolarização e dano dos receptores ou moléculas transportadoras; a ligação do cobre a macromoléculas, como DNA ou enzimas contendo grupamentos sulfidrilas, carboxilas ou imidazólicos, resulta em dano protéico, alterações oxidativas do DNA e, conseqüentemente, alterações funcionais decorrentes do grande número de enzimas dependentes de cobre; o excesso do metal provoca também danos celulares devido à produção de oxirradicais que dão início a uma cascata de reações de oxirredução, levando à perda da integridade celular. (PEDROZO, 2001).

### **3.2.2 Ferro**

O ferro, no estado elementar, é um metal de coloração cinza-prateado, seus estados de oxidação podem variar de II a VI, sendo os mais comuns o ferro II (ferroso) e o ferro III (férico). Na natureza, raramente o ferro é encontrado em sua forma elementar, pois ele é facilmente oxidado à forma ferrosa e, em seguida, à forma férica. Por sua vez, o estado férico é suscetível a sofrer hidrólise, formando polímeros de hidróxido de ferro insolúveis. Sendo assim, a forma mais comum na qual este elemento pode ser encontrado na natureza é combinado com oxigênio, enxofre e silício, formando os minérios de ferro (LIMA, 2001).

Este metal apresenta pontos de fusão e de ebulição elevados, é fortemente atraído por um campo magnético, é maleável, muito reativo e facilmente oxidável. Comparado com a maioria dos outros metais, o ferro é um bom agente redutor.

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre e, ao lado do alumínio, é o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre. Depósitos de minérios de ferro foram formados por diferentes processos ao longo do tempo, tais como o desgaste das rochas, sedimentação, processos hidrotérmicos e químicos. Os mais importantes compostos de ferro na indústria são os óxidos, os carbonatos e os sulfetos. Entre os seus principais usos, destacam-se: indústria metalúrgica, usado principalmente como pó de ferro, atuando como catalisador em reações químicas; indústria siderúrgica, usado na fabricação de ligas metálicas; fabricação de ímãs, tintas, pigmentos, abrasivos e compostos para polimento; soldagem de metais e é também utilizado para aumentar a densidade de fluidos de perfuração de poços petrolíferos (LIMA, 2001).

Diferentes formas deste elemento podem ser encontradas no ambiente aquático. Em relação aos compostos iônicos, o ferro pode ser encontrado como íon di ou trivalente, assim como na forma de complexos. Na ausência de oxigênio na água ou em pH abaixo de 3, a espécie predominante é o ferro II. Na presença de oxigênio, que é um forte oxidante, os íons ferrosos são convertidos a ferro III que podem sofrer hidrólise, gerando polímeros de hidróxido de ferro insolúveis.

O ferro, elemento essencial a todas as formas de vida, é um componente chave na manutenção da homeostase celular. Muitos processos biológicos são intermediados por enzimas que requerem o ferro como co-fator para seu funcionamento. Como exemplos citam-se os citocromos, a catalase e a peroxidase. A maior parte do ferro encontra-se na hemoglobina, o transportador de oxigênio aos tecidos. Tanto a deficiência quanto o excesso

de ferro são prejudiciais ao organismo humano. A falta de ferro pode levar à anemia, à alteração do metabolismo muscular e à disfunção do sistema imunológico. Enquanto o excesso deste metal no organismo afeta particularmente os mecanismos imunológicos não específicos (LIMA, 2001).

### 3.2.3 Manganês

O manganês pode apresentar-se como um sólido frágil, quebradiço, lustroso ou como um pó branco acinzentado, apresenta várias formas e estados de oxidação (0 a +7). É o metal de transição mais abundante após o ferro e o titânio e seus compostos mais comuns são formados nos estados de oxidação +2, +3 e +7. Os sais manganosos (Mn II) são solúveis em água, com exceção do fosfato e do carbonato. (MARTINS, 2001).

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera. É encontrado na forma ligada, principalmente em óxidos (pirolusita, manganita e hausmanita). Também pode ser encontrado em alguns minérios, como os de ferro, por exemplo. A erosão do solo é uma das suas fontes naturais mais importantes.

Desde a antiguidade, o óxido de manganês é utilizado na fabricação de vidro, aproximadamente 90% do manganês produzido no mundo é utilizado para fabricação de ligas de ferromanganês e ferrosiliciomanganês. Estas ligas são amplamente utilizadas em metalúrgicas, preponderantemente para a produção do aço, onde o manganês atua como agente dessulfurante e redutor, aumentando também a resistência, rigidez e durabilidade do produto, sendo, por isso, utilizado nos trilhos dos trens. Outras aplicações industriais do metal são: produção de esmalte porcelanizado e fósforo de segurança; pilhas secas; cerâmica; suplementos alimentares; fertilizantes; eletrodos para solda e desinfetantes.

O conteúdo aquático do manganês é proveniente do solo e das rochas. Nos oceanos, o manganês é encontrado principalmente na forma de dióxido ( $MnO_2$ ), o qual é produzido pela

ação das bactérias sobre os sais do metal. O transporte de manganês é favorecido pelas variações de pH, e estudos mostram que, em meio ácido, circula na forma livre, podendo atingir águas subterrâneas e se precipitar. O material particulado suspenso na água pode conter concentrações consideráveis de manganês. Nos oceanos, a concentração de partículas é menor que a concentração do metal dissolvido. Entretanto, nos rios são maiores as concentrações encontradas devido à possibilidade de ressuspensão do material no leito.

O manganês participa de vários processos fisiológicos, vegetais e animais. Nos vegetais, participa daqueles relacionados à respiração, sendo essencial para a enzima lactase. É, também, um elemento essencial para a fisiologia animal em processos de formação de ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios. Sua presença em quantidades excessivas é indesejável em mananciais de abastecimento público devido ao efeito no sabor, tingimento de instalações, aparecimento de manchas nas roupas lavadas e acúmulo de depósitos em locais de distribuição, além disto, quando em altas concentrações no organismo pode provocar inflamação nos pulmões (pneumonia química) e anormalidades no cérebro (MARTINS, 2001).

#### **3.2.4 Níquel**

O níquel é um metal branco prateado que apresenta estados de oxidação entre -1 e +4, sendo a espécie mais importante o níquel bivalente. O níquel é muito utilizado em adição a outros metais com a finalidade de aumentar a dureza, força e resistência à corrosão. Alguns dos metais aos quais o níquel pode ser ligado são o ferro, cobre, cromo e zinco. Estas ligas podem ser usadas na fabricação de moedas, jóias, catalisadores, baterias, peças industriais como válvulas e trocadores de calor. Sua maior aplicação industrial está na produção de aço inoxidável (ASTDR, 2005).

O níquel é um metal essencial a diversos seres vivos e é considerado o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre. Suas principais fontes naturais são os solos, vulcões, meteoritos e em minerais no fundo dos oceanos. Na natureza normalmente é encontrado na forma de óxidos ou sulfetos.

O níquel, por ser um constituinte dos solos, atinge os corpos d'água através do escoamento superficial, por ação do intemperismo natural e das deposições atmosféricas. Porém, a maior fonte de contaminação do ambiente aquático por níquel são os efluentes industriais e domésticos. Na água, o níquel forma diversos compostos solúveis como cloretos, nitratos e sulfatos, que apresentam uma coloração verde característica. Por outro lado, a espécie metálica, os sulfetos e os óxidos apresentam baixa solubilidade em água.

Em relação à toxicidade, os compostos de níquel podem ser agrupados de acordo com a solubilidade em água. Geralmente, os compostos solúveis são mais tóxicos em comparação aos insolúveis, estes, entretanto, são mais prováveis de serem cancerígenos no local de deposição. A intoxicação por níquel afeta os pulmões e o sistema gastrointestinal. As principais doenças causadas por este elemento são pneumonite intersticial difusa e edema cerebral, pode causar também hipertermia, tosse, tontura, mal-estar generalizado, vômitos, náuseas, pulso rápido e colapso (ASTDR, 2005).

### **3.2.5 Zinco**

Na sua forma elementar (metálico), o zinco é um metal branco-azulado, brilhante e é um dos elementos mais comuns na crosta da Terra. O zinco pode ser encontrado no ar, solo e água e está presente em todos os alimentos. Devido à sua alta reatividade, raramente o elemento é encontrado livre na natureza, há cerca de 55 formas mineralizadas de zinco, sendo as principais o sulfeto de zinco e o carbonato de zinco. Seu estado de oxidação mais comum é o Zn (II).

Os compostos de zinco são amplamente utilizados na indústria, seus maiores usos são na galvanização, em ligas à base de zinco e em ligas à base de cobre. Além disto, exibe um vasto espectro de aplicações industriais, podendo citar-se: tintas; cerâmicas; produção de borracha; preservação da madeira; tingimento de tecidos e na indústria farmacêutica.

O zinco entra no ar, na água e no solo como resultado de processos naturais e atividades humanas, sendo a maior parte proveniente de atividades de mineração, purificação de zinco, chumbo, cádmio e minérios, produção de aço, a queima de carvão, e a queima de resíduos. A maior parte do zinco em lagos ou rios se instala na parte inferior. No entanto, uma pequena quantidade pode permanecer ou dissolvido em água ou como finas partículas em suspensão. O nível de zinco dissolvido na água pode aumentar à medida que a acidez da água aumenta (ASTDR, 2005).

Em humanos e animais, o zinco é um nutriente essencial que desempenha um papel na estabilidade da membrana, em mais de 300 enzimas e no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos. A toxicidade pelo zinco é rara, geralmente quando ingerido acima de 100 mg/dia. Nesta eventualidade poderá causar alterações na absorção do cobre, além de provocar distúrbios gastrointestinais como náuseas, vômitos, gosto metálico e dores abdominais. Uma forma comum de toxicidade pelo zinco é a que ocorre nas hemodiálises, decorrente da liberação do zinco contido nos adesivos plásticos usados nas bobinas de diálise, do zinco existente nos tubos galvanizados destas mesmas máquinas. Nestas intercorrências crônicas, os pacientes apresentam anemia, febre e distúrbios do sistema nervoso central (ASTDR, 2005).

### **3.2.6 Cádmio**

O cádmio pode apresentar-se na cor prata-esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso e tem consistência mole. Apresenta várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao

zinco, o que explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza. Em minérios, o cádmio e o zinco são encontrados principalmente sob a forma de sulfetos. O cádmio é relativamente raro e não reage com bases, porém reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico. As principais fontes naturais de cádmio são rochas sedimentares e rochas fosfáticas de origem marítima, as condições climáticas e a erosão destas rochas resultam no transporte, via água dos rios, de grande quantidade de água para os oceanos (CARDOSO, 2001).

Como uma de suas principais características, pode citar-se a alta resistência à corrosão, o que justifica seu uso extensivo para eletrodeposição sobre outros metais. Normalmente é utilizado sob a forma de vários sais, o mais importante é o estearato de cádmio.

O cádmio possui aplicação industrial limitada, seus principais usos são: recobrimento do aço e ferro (utilizado em parafusos, porcas, fechaduras e outras partes de aeronaves, motores de veículos, equipamentos marítimos e máquinas industriais); como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC); em pigmentos para plástico e vidro (o sulfito e o sulfosselenito de cádmio são usados como pigmento amarelo e vermelho, respectivamente); baterias de níquel-cádmio e ligas.

O cádmio pode atingir os sistemas aquáticos devido ao intemperismo, erosão do solo, descargas diretas devido a operações industriais, vazamentos de aterros e locais contaminados e pelo uso de lodos de esgoto e fertilizantes na agricultura. O cádmio proveniente de efluentes industriais que contaminam água doce pode ser rapidamente adsorvido ao material particulado e, desta forma, constituir um significativo depósito para o cádmio emitido ao meio aquático. Este metal apresenta significativa mobilidade na água, em águas superficiais e subterrâneas pode ocorrer como íon hidratado ou complexado com outras substâncias orgânicas e inorgânicas.

A toxicidade do cádmio se expressa em vários órgãos e tecidos, entretanto os órgãos-alvo são os rins e o fígado. Há indícios de que os mecanismos tóxicos do cádmio estão ligados à peroxidação, que ocorre devido à comprovada depleção da superóxido-desmutase (CARDOSO, 2001).

### **3.2.7 Chumbo**

O chumbo é um metal que apresenta coloração cinza-azulada, é inodoro e maleável. Possui quatro elétrons em sua camada de valência, entretanto apenas dois podem ser facilmente ionizáveis, portanto, em compostos inorgânicos, apresenta-se nos estados de oxidação +2 e +4, sendo mais comum o estado +2. Dentre seus compostos orgânicos mais importantes, pode-se citar o chumbo tetraetila e tetrametila. O metal apresenta como principais características, densidade elevada, extraordinária maleabilidade, alta resistência à corrosão, baixo ponto de fusão e alta opacidade aos raios X e gama (PAOLIELLO, 2001).

A abundância deste metal na natureza é relativamente alta e suas principais fontes são as emissões vulcânicas, o intemperismo químico e as névoas aquáticas. Pode ser oriundo também, em uma parcela menor, do decaimento do gás radônio. É encontrado em diferentes tipos de minérios, mas sua principal fonte primária é a galena (sulfeto de chumbo). Conforme já citado, o chumbo possui propriedades bastante características, o que determina sua ampla aplicação industrial, dentre seus principais usos, destacam-se: baterias, pigmentos, extrusão a rolo, cabos e munições.

O chumbo, proveniente de fontes naturais ou antropogênicas, atinge os lagos, rios e oceanos através da atmosfera ou do escoamento superficial do solo. Quando o metal alcança os corpos aquáticos, divide-se entre o sedimento e a fase aquosa e os fatores que influenciam nesta divisão são: pH da água e dos sais dissolvidos nela e a presença de agentes complexantes orgânicos. Segundo estudos, grande parte do chumbo encontrado em águas de



rios estão na forma insolúvel, ou seja, na forma de partículas coloidais ou partículas grandes e insolúveis de carbonato de chumbo, hidróxido de chumbo ou outros compostos de chumbo incorporados a componentes de partículas lixiviadas do solo. Em águas superficiais, encontra-se o chumbo complexado tanto com compostos orgânicos naturais (ácidos húmicos ou fúlvicos) como compostos de origem antropogênica (exemplo, ácido etilenodiaminotetracético – EDTA) (PAOLIELLO, 2001).

A toxicidade do chumbo aos seres vivos está relacionada à sua eletropositividade, ou seja, este metal possui afinidade por grupamentos SH, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> e OH, complexando-se a compostos endógenos e interferindo nas funções celulares. Os principais órgãos afetados são os do sistema nervoso, medula óssea e rins. O mecanismo de ação tóxica do chumbo mais conhecido é a interferência na biossíntese do heme através da inibição de algumas enzimas envolvidas nesta síntese. Em relação à neurotoxicidade, os mecanismos de ação ainda não foram completamente elucidados, mas há estudos que demonstram que o metal provoca distúrbios no metabolismo dos carboidratos e de alguns neurotransmissores, como acetilcolina e as catecolaminas, no metabolismo de triptofano e na síntese endógena de nucleotídeos piridínicos (principal fonte de NAD e NADP). No que diz respeito à toxicidade renal, há evidências que as mitocôndrias das células sofrem interferências nos processos de oxidação e fosforilação. (PAOLIELLO, 2001)

### **3.2.8 Cromo**

O cromo é um metal que apresenta coloração cinza, sua forma é cristalina cúbica, é inodoro e altamente resistente à corrosão. Seus principais estados de oxidação são +2, +3 e +6, sendo as formas tri e hexavalente as que possuem maior estabilidade. Dentre seus compostos mais importantes, pode-se citar o trióxido de cromo ou ácido crômico, que pode

ser encontrado na forma cristalina, em flocos ou em pó de cor vermelha escura e sem odor; o cromato de sódio, que é um composto de coloração amarela e o óxido de cromo III, que são cristais verdes. O cromo possui propriedades como dureza, resistência ao atrito, à corrosão e ao desgaste (SILVA, 2001).

Na natureza, o minério de cromo mais abundante é a cromita,  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  e suas principais fontes de origem são as rochas, solos e névoas vulcânicas. Industrialmente, devido às suas propriedades físicas, é muito utilizado na produção de ligas metálicas e estruturas da construção civil, destacam-se também seus usos em: produtos químicos, galvanoplastia, pigmentos, preservativos para madeiras, catálise e fertilizantes.

Em águas superficiais, a maioria dos compostos de cromo se apresenta na forma de material particulado ou depositado no sedimento. A maior fração dos compostos solúveis encontrados em água de superfície está presente na forma hexavalente e uma pequena fração na forma trivalente em complexos orgânicos. Entretanto, o cromo VI pode ser reduzido ao cromo III por matérias orgânicas presentes na água e íons sulfeto e ferro II.

O estado de oxidação de cromo apresenta forte influência em sua toxicidade, o cromo VI é mais tóxico que o cromo III. A alta toxicidade do cromo VI está relacionada a grande habilidade deste composto em penetrar nas células, o que não se verifica como o cromo III. No interior das células, o cromo VI sofre redução a cromo III passando pelos intermediários cromo V e cromo IV, espécies intracelulares, como o ascorbato, a glutatona e aminoácidos estão envolvidas nestas reações. As espécies tetra e pentavalentes participam do ciclo oxidativo de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ ), gerando radicais livres. Atribui-se aos produtos da redução de cromo VI, ou seja, o cromo III, IV e V e os radicais livres, efeitos carcinogênicos. A interação destes produtos com o DNA pode resultar em danos estruturais e

funcionais do mesmo e em efeitos celulares. A alteração da regulação celular pode levar ao câncer (SILVA, 2001).

### **3.2.9 Mercúrio**

O mercúrio, na sua forma elementar, é um líquido denso, prateado, nas condições normais de temperatura e pressão. Pode ser encontrado nas formas mercúrio metálico, mercúrio I, mercúrio II, mercúrio mercurioso e mercúrio mercúrico, os dois últimos formam diversos compostos orgânicos e inorgânicos. Os compostos mais importantes formados por este metal são cloreto de mercúrio, cloreto mercurioso (conhecido como calomelano), fulminato de mercúrio e sulfeto de mercúrio. Uma classe de compostos de grande importância é a dos organomercuriais, nos quais o mercúrio encontra-se ligado a pelo menos um átomo de carbono dando origem a compostos do tipo  $\text{RHgX}$  e  $\text{RHgR}'$ , onde r e R' são radicais orgânicos e X uma variedade de ânions. Estes compostos apresentam elevada toxicidade (NASCIMENTO, 2001).

Na natureza, raramente o mercúrio é encontrado na forma livre. Encontra-se amplamente distribuído, porém em baixas concentrações. O minério cinábrio ( $\text{HgS}$ ) é a principal fonte deste elemento na natureza e pode ser encontrado em rochas próximas a atividades vulcânicas recentes, em veios ou fraturas minerais e em áreas próximas a fontes de águas termais. Seus principais usos industriais são: catalisador na produção eletrolítica do cloro e da soda cáustica; baterias domésticas; diferentes tipos de lâmpadas elétricas; interruptores, retificadores e termostatos elétricos; bombas de difusão; manômetros; barômetros; explosivos; tratamento de minérios de ouro e prata, entre outros.

A taxa de adsorção e sedimentação do mercúrio nos sistemas aquáticos depende de diversos fatores morfológicos e químicos. Compostos como humatos e fulvatos, que são agentes orgânicos complexantes solúveis em água, podem quelar as espécies solúveis e

insolúveis na água. Quando o pH da água encontra-se muito alto, uma quantidade maior de mercúrio é adsorvida pela fração mineral. O mercúrio presente na água pode ser absorvido por organismos aquáticos, e esta absorção é influenciada pela concentração deste elemento, pela taxa metabólica e pela eficiência da absorção (disponibilidade). O que torna os sedimentos de rios, lagos e do mar poluídos por mercúrio tão perigosos é o fato de que o mercúrio pode permanecer ativo para a metilação por cerca de 100 anos e a persistência do metilmercúrio nos peixes é muito alta, pois ele é metabolizado muito lentamente (NASCIMENTO, 2001).

A toxicidade do mercúrio e de seus compostos é alta, podendo causar diversos danos à saúde e seus efeitos tóxicos estão intimamente relacionados à afinidade com grupamentos sulfidrilas presentes em sistemas enzimáticos em diferentes órgãos e tecidos. O mercúrio apresenta efeitos nocivos ao sistema nervoso, reprodutivo, digestivo, renal, cardíaco, imunológico, respiratório, entre outros (NASCIMENTO, 2001).

### **3.2.10 Arsênio**

O arsênio é um semimetal geralmente encontrado na forma de um sólido cristalino acinzentado. Seus estados de oxidação variam de -3 a +5, em meio fortemente redutor predominam as espécies  $As(0)$  e  $As(-3)$ , em ambientes moderadamente redutores e anaeróbios, a predominância são as formas trivalentes, já a espécie pentavalente encontra-se em maior quantidade em meios ricos em oxigênio (RAMOS, 2005).

O arsênio raramente é encontrado livre na natureza, pode ser encontrado em mais de 245 minerais, a maioria contendo sulfetos associados a metais como Au, Co, Cu, Fe, Ni e Pb. O mineral de arsênio mais abundante é a arsenopirita ( $FeAsS$ ). Industrialmente, os principais usos do arsênio são: na metalurgia, como metal aditivo; em baterias; na tecnologia de semicondutores; na fabricação de diodos, leds, transistores e lasers; em detectores de infravermelho; como dopante de germânio e silício; em pesticidas; na fabricação de

desfolhantes; como promotor no crescimento de aves e suínos; conservantes de madeira e produção de certos tipos de vidro (RAMOS, 2005).

A toxicidade do arsênio está intimamente relacionada às suas diferentes formas. A *Environmental Protection Agency (EPA)* estabeleceu a seguinte ordem decrescente de toxicidade: compostos de  $As^{3+}$  inorgânico > compostos de  $As^{5+}$  inorgânico > compostos de  $As^{3+}$  orgânico > compostos de  $As^{5+}$  orgânico, sendo o  $As^{3+}$  inorgânico cerca de 60 vezes mais tóxico que o  $As^{5+}$  inorgânico (RODRIGUES, 2008; EPA, 2000). Segundo dados divulgados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), a via mais comum de exposição humana ao As é o consumo de água contaminada (WHO, 2001).

O arsênio é tóxico ao organismo humano, pois possui a capacidade de interromper a expressão de diversos genes, em especial aqueles que participam das vias de transdução de sinal, podendo prejudicar o processo de divisão celular, é capaz também de provocar disfunções imunológicas e inibir os mecanismos de reparo do DNA (RODRIGUES, 2008; ANDREW, 2006). Diversos estudos relatam uma forte ligação entre a exposição crônica ao arsênio e o desenvolvimento de câncer, entre os principais tipos, pode-se citar o câncer de pele, pulmão, próstata, bexiga, rins e fígado. O elemento relaciona-se também a patologias cutâneas, gastrointestinais, cardiovasculares, hematológicas, pulmonares, neurológicas, endocrinológicas e reprodutivas (WHO, 2001).

### ***3.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado***

A determinação de metais em amostras de água pode ser realizada por diversas técnicas, destacando-se a titrimetria, cromatografia de íons, espectrometria de absorção atômica (AA), espectrometria de emissão atômica (OES) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Entretanto, quando estes metais encontram-se nas amostras em quantidades traço, exige-se a utilização de técnicas que apresentem

altíssima sensibilidade. Nestes casos, é comum o uso da absorção atômica, técnica na qual a amostra é decomposta por ação de uma fonte de calor intenso, produzindo átomos livres do elemento de interesse. Cada elemento absorve luz num comprimento de onda característico, essa luz absorvida é quantificada e utilizada para determinar a concentração deste elemento na amostra.

Na espectrometria de emissão atômica, a fonte de calor deve ser forte o suficiente não apenas para atomizar a amostra, como também para promover estes átomos para estados excitados, a energia emitida quando estes átomos retornam a níveis energéticos mais baixos é quantificada e através dela determina-se a concentração do elemento na amostra.

Os pesquisadores V.A. Fassel e S.Greenfield foram os primeiros a utilizar uma fonte de plasma para fins analíticos, no início da década de 60. Esta nova técnica, que utilizava uma fonte de plasma para produzir espectros de emissão a partir da excitação e decaimento de átomos e íons de interesse foi tornando-se gradativamente atraente até que, em 1975, foi introduzido no mercado o primeiro espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICP-OES). A partir de então, esta técnica transformou-se em uma poderosa ferramenta analítica para determinação de metais em diversos tipos de amostras. (Kelson Faial)

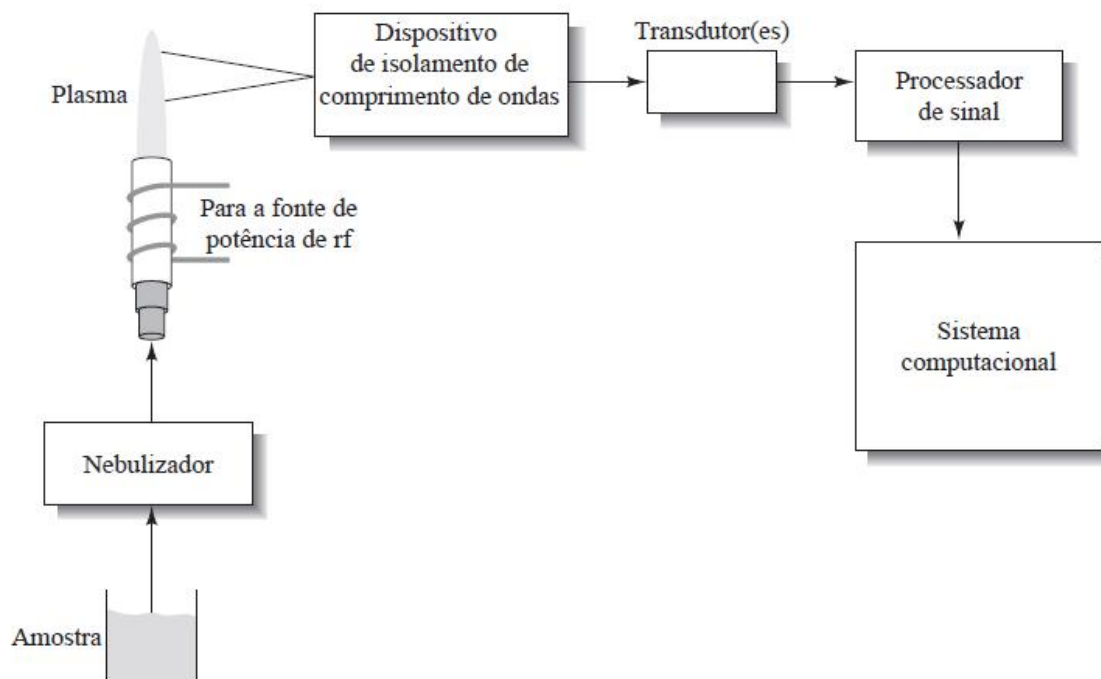
A espectrometria de emissão de plasma, que pode ser definido como uma nuvem de gás parcialmente ionizado e com elevada temperatura, é uma técnica na qual o gás é ionizado em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofrequência. O argônio é o gás mais utilizado para este fim, sendo esta técnica amplamente utilizada para análises multielementares sequenciais ou simultâneas. Uma das principais características das fontes de ICP é a capacidade de operar em altas temperaturas, havendo disponibilidade de energia para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, tais como os óxidos refratários

e os carbetos. Vale ressaltar também que esta energia é suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, o que torna o plasma uma técnica altamente sensível com ampla faixa linear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória.

O espectro é produzido através da nebulização da amostra em solução no interior do plasma onde uma bobina de radiofrequência é utilizada para gerar o campo magnético que sustentará o plasma. O plasma é formado pela ionização do gás para que o mesmo se torne condutor e através de uma centelha de alta voltagem provoca uma sequência de colisões, elevando a temperatura. Neste tipo de técnica predomina uma população de átomos excitados sobre átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais. Na figura 3 é mostrado um diagrama de blocos de um espectrômetro típico de emissão de ICP.

As interferências desta técnica podem ser: de transporte, onde propriedades físicas das soluções, como viscosidade e tensão superficial, afetam o processo de nebulização; de ionização, que ocorre devido à introdução de amostras com elevada concentração de íons facilmente ionizáveis; espectrais, ocorre devido às altas temperaturas, produzindo espectros altamente complexos.

Dentre as vantagens da espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, destacam-se: análise multielementar, ou seja, possibilita a determinação de diversos elementos em uma única operação, em ampla faixa de concentração; alta sensibilidade e alta precisão.



**Figura 3.** Diagrama de blocos de um espectrômetro de emissão de ICP. Fonte: Skoog, 2006.

### ***3.4 Espectrometria de Absorção Atômica: Atomização por Vapor Frio***

A determinação de mercúrio em diferentes tipos de amostras é de fundamental importância devido à sua alta toxicidade. A técnica de AA por vapor frio aplica-se somente a este metal, pois o mercúrio é o único elemento metálico que possui altíssima pressão de vapor a temperatura ambiente, a qual é de  $2 \times 10^{-3}$  torr a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nesta técnica, o mercúrio inicialmente é convertido a  $\text{Hg}^{2+}$  e, em seguida, é reduzido ao seu estado metálico através de reação com cloreto estano. O mercúrio elementar é então varrido ao longo de um tubo de absorção por borbulhamento com uma corrente de gás inerte através da mistura na qual o elemento foi formado. A fim de que somente o mercúrio passe através da célula, o vapor de água é retido em um tubo de secagem.

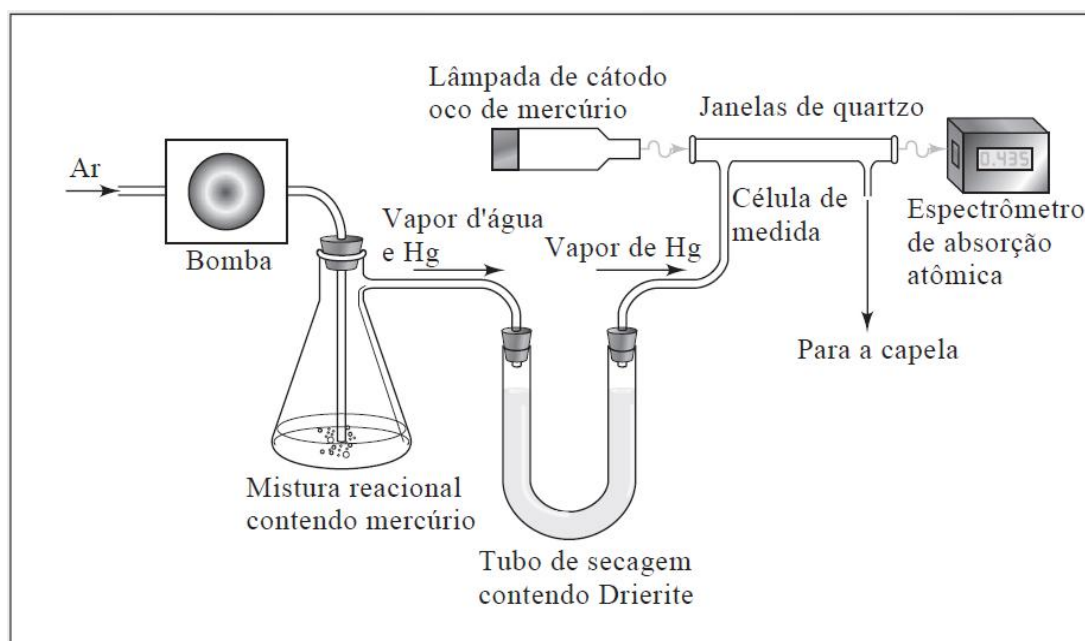
Sabendo-se que o mercúrio é capaz de absorver radiação de  $253,7\text{ nm}$ , o monocromador utilizado é sintonizado em uma banda em torno deste valor e a radiação da linha de uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio passa através das janelas de quartzo da



célula de medida, a qual é colocada no caminho óptico do instrumento. A instrumentação para a determinação da absorção atômica de vapor frio de mercúrio é exibida na figura 4.

Portanto, tendo em vista que a absorvância é diretamente proporcional à concentração de mercúrio na célula, que por sua vez é proporcional à concentração de mercúrio na amostra, é possível determinar-se facilmente a concentração deste elemento nas amostras.

As vantagens desta técnica são: sensibilidade, simplicidade e operação à temperatura ambiente. (Skoog, 2006)



**Figura 4.** Instrumentação AA por vapor frio. Fonte: Skoog, 2006.

#### 4. Materiais e Métodos

O presente estudo, cujo enfoque foi investigar a qualidade das águas superficiais da Bacia do Rio São João, envolveu medições *in situ* de propriedades físico-químicas e coletas de amostras de água para posterior análise em laboratório.

##### 4.1 Campanhas Amostrais

Foram realizadas duas campanhas de medições. A primeira delas foi realizada durante o inverno no dia 26 de junho de 2011, no período de seca. Para avaliação espacial dos dados, foram definidos 10 pontos de amostragem ao longo do rio São João, à jusante da represa de Juturnaíba, conforme mostrado na figura 5.



**Figura 5.** Mapa do rio São João à jusante da represa de Juturnaíba.

A segunda campanha foi realizada durante a primavera no período chuvoso, no dia 1 de novembro de 2011. Para esta coleta, foram definidos como locais de amostragem três pontos no rio São João e diversos pontos em ambiente marinho ao longo da costa litorânea entre os municípios de Casimiro de Abreu, Macaé e Rio das Ostras. A tabela 5 exibe a localização de tais pontos. Fotos referentes aos pontos de coleta da segunda amostragem são apresentadas no anexo I.

Todos os pontos das duas campanhas de medições foram devidamente registrados com o auxílio de um GPS (Global Positioning System).

A amostragem da água foi realizada utilizando-se coletor do tipo bailer de 1 litro de conteúdo, na posição vertical e, em seguida, transferiu-se para frasco de 100 mL de

polietileno devidamente identificado. As amostras foram coletadas e acondicionadas conforme normas da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). As amostras foram coletadas em duplicata.

**Tabela 5.** Pontos da segunda campanha amostral.

Ponto	
Ponto 8	Rio São João
Ponto 9	Rio São João
Ponto 10	Rio São João
Ponto 11	Saída Rio São
Ponto 12	Praia da Tartaruga

No momento da coleta, mediu-se a temperatura, o pH (pHmetro portátil da Hanna Instruments), a condutividade (condutivímetro portátil do tipo potenciométrico com faixa  $\mu\text{S}$  da Hanna Instruments), o oxigênio dissolvido (Oxímetro Portátil para Medidas de Campo com sonda de 3 m da Hanna Instruments) e a turbidez (turbidímetro portátil da Hanna Instruments) da água no próprio local, os resultados obtidos são mostrados na tabela 7.

Após determinação destes parâmetros, as amostras foram filtradas, em filtro milipore de  $0,45\mu\text{m}$  de diâmetro e, em seguida, acidificadas com ácido nítrico concentrado de modo que a concentração de ácido nas amostras fosse igual a 2%. Em seguida, as mesmas foram mantidas refrigeradas até realização das análises em laboratório. Estes procedimentos de preservação e conservação foram realizados segundo orientações do Standard Methods.

#### ***4.2 Determinação de metais por ICP-OES***

Para a quantificação dos metais Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Cd e Pb utilizou-se espectrômetro de emissão (ICP-OES) Perkin-Elmer modelo Optima 700 DV (figura 6). O

equipamento foi calibrado com padrões de referência *NIST (National Institute of Standard and Technology)* múltiplos nas concentrações de 0,04, 0,08, 0,12, 0,16 e 0,2 µg/L.



**Figura 6.** Espectrômetro de emissão Perkin-Elmer modelo Optima 700 DV.

Os métodos utilizados para a determinação dos metais foram o 3120B e o 3113B do *Standard Methods*, os parâmetros instrumentais do equipamento são mostrados na tabela 6.

**Tabela 6.** Parâmetros instrumentais do ICP/OES.

Vazão do gás de plasma (L/min)	
Vazão do gás auxiliar (L/min)	
Vazão do gás de nebulização (L/min)	
Potência (watts)	
Número de replicatas	
Visão do plasma	

#### ***4.3 Determinação de Hg por absorção atômica***

O mercúrio foi determinado segundo o método 3112B do *Standard Methods*, utilizando a técnica de absorção atômica com atomização por vapor frio, através do equipamento da Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 (figura 7).



**Figura 7.** Absorção Atômica AAnalyst 200.

Esta técnica exige a adição de um reagente redutor a fim de que o mercúrio elementar seja formado e quantificado. Para esta finalidade, preparou-se uma solução de cloreto estano 10% através da dissolução de 10g de  $\text{SnCl}_2$  em 20 mL de HCl concentrado, aqueceu-se até completa solubilização e completou-se o volume a 100 mL com água destilada, a reação envolvida nesta etapa é  $\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0 + \text{Sn}^{4+}$ . Devido ao fato de as amostras terem sido acidificadas para conservação, foi necessária também a adição de hidroxilamina para neutralização.

Construiu-se uma curva de calibração com padrões de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5  $\mu\text{g/L}$ .

Ao frasco contendo 100 mL de amostra e o borbulhador do aparelho gerador de vapor de mercúrio, adicionou-se 10,0 mL de hidroxilamina e 4,0 mL de solução de cloreto estano e realizou-se a leitura no espectrômetro de absorção atômica.

## **5. Resultados e Discussão**

Parâmetros como pH, temperatura, turbidez, oxigênio dissolvido e condutividade foram verificados durante a coleta das amostras com o objetivo de avaliar a relação de cada uma destas variáveis com as concentrações de metais analisados na água. Os resultados das análises físico-químicas realizadas na primeira amostragem são mostrados na tabela 7.

Para discussão dos resultados utilizaremos como base a resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

O rio São João, assim como os demais pontos onde as amostras foram coletadas, não possui classificação segundo esta resolução. Neste caso, para as amostras coletadas em água doce, assumiremos os limites estabelecidos para água doce classe 3, que são aquelas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

**Tabela 7.** Resultados das análises físico-químicas da primeira amostragem.

Amostra	Parâmetro	
	pH	Temperatura (°C)
Ponto 1	6,50	22,1
Ponto 2	6,88	21,9
Ponto 3	6,06	21,5

Como pode ser observado na tabela 7, o pH não apresentou grandes variações ao longo dos 10 pontos de amostragem, mantendo-se na faixa entre 6,02 e 6,88. Do mesmo modo, o oxigênio dissolvido também variou em uma faixa restrita, apresentando valores entre 7,14 e 9,58. Ambos os parâmetros enquadram-se nos limites permitidos pelo CONAMA, que estabelece como padrão uma faixa de pH entre 6,0 e 9,0 e um valor mínimo de oxigênio dissolvido igual a 4,0 mg/L.

A turbidez, que é uma propriedade ótica que expressa o grau com que a luz é retroespalhada ou absorvida pelas partículas presentes na água, apresentou maiores variações, exibindo valores que vão de 6,98 a 38,56 NTU. Esta turbidez, por se tratar de água de rio, pode ser causada por diversos tipos de materiais em suspensão, de tamanho e natureza variados, tais como, lamas, areias, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida, compostos corados solúveis e organismos microscópicos. A resolução admite turbidez de até 100 NTU.

A condutividade elétrica foi o parâmetro que apresentou maior variação ao longo dos pontos coletados. Analisando a tabela é possível notar que a condutividade aumentou quase

proporcionalmente à medida que os pontos de amostragem aproximavam-se do mar. O primeiro ponto, que foi coletado à jusante da represa de Juturnaíba, apresentou condutividade de apenas 8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e os valores foram aumentando durante o curso do rio, atingindo 1.987  $\mu\text{S}/\text{cm}$  no ponto 8 e valores maiores que 4.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  nos pontos 9 e 10. Estes resultados são um indicativo de que estes pontos estão sob forte influência do mar, já que altos valores de condutividade são uma característica de águas salinas, devido a grande quantidade de sais dissolvidos encontrada neste tipo de ambiente. Não são estabelecidos limites para este parâmetro.

Os resultados da análise de metais dissolvidos na água por ICP/OES na primeira amostragem são exibidos na tabela 8 e os padrões de qualidade da água estabelecidos pelo CONAMA para água doce – classe 3 são mostrados na tabela 9. A partir destas tabelas será realizada uma análise comparativa a fim de verificarmos se algum dos metais estudados encontra-se em concentrações acima daquelas permitidas pela legislação brasileira.



**Tabela 8.** Resultados das análises de metais dissolvidos em água por ICP/OES na primeira amostragem.

Resultado da análise de metais dissolvidos em água por ICP/OES									
Primeira Amostragem (Seca) - µg/L									
Amostra	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Ponto 1	7,02	14,30	602,00	0,30	2,47	28,31	0,33	0,35	2,61
Ponto 2	7,37	15,08	602,00	0,51	3,09	49,05	0,34	0,37	2,83
Ponto 3	8,40	17,42	602,10	0,40	2,07	25,13	0,36	0,36	2,73
Ponto 4	7,56	13,35	653,60	0,51	4,04	36,35	0,37	0,38	3,16
Ponto 5	8,19	15,47	631,80	0,49	7,33	59,90	0,40	0,38	2,97
Ponto 6	8,45	34,19	691,70	0,72	3,01	25,65	0,48	0,38	3,28
Ponto 7	8,07	21,18	826,40	1,40	23,31	88,67	0,60	0,43	6,66
Ponto 8	7,09	55,53	1.833,00	2,05	8,84	90,75	11,21	0,44	7,24
Ponto 9	36,78	72,75	2.346,00	1,14	3,44	47,88	58,90	0,45	4,27
Ponto 10	18,79	14,66	556,50	2,11	4,36	31,51	286,20	0,42	2,70

**Tabela 9.** Padrões de qualidade da água estabelecidos pelo CONAMA. Classe 3 – Águas Doces.

<b>CLASSE 3 - ÁGUAS DOCES (CONAMA 357)</b>	
<b>PARÂMETROS</b>	<b>VALOR MÁXIMO (µg/L)</b>
Cromo	50
Manganês	500
Ferro	5000
Níquel	25
Cobre	13
Zinco	5000
Arsênio	33
Cádmio	10
Chumbo	33
Mercurio	2

Em relação ao cromo, o valor máximo permitido (VMP) pelo CONAMA é de 50 µg/L, a grande maioria das amostras coletadas apresentaram concentrações bastante inferiores ao que determina a legislação, no ponto 9, entretanto, o teor de cromo foi igual 36,78 µg/L, ou seja, mais alto quando comparado às demais, porém não ultrapassa o limite aceitável.

Os metais manganês, ferro e níquel possuem como limites, respectivamente, 500, 5.000 e 25 µg/L e, em todos os pontos ao longo do rio São João onde as amostras foram coletadas, os teores encontrados para estes elementos estão significativamente abaixo do que a legislação permite. Em relação ao níquel, por exemplo, a amostra com maior concentração deste metal não atingiu 10% do valor máximo permitido.

No que diz respeito ao cobre, apenas em uma amostra foi encontrada concentração maior que 13 µg/L (VMP), esta amostra refere-se ao ponto 7, onde o teor de cobre

determinado foi de 23,31 µg/L, cerca de 76% acima do limite. Como as amostras coletadas próximas a este ponto apresentaram baixos teores de cobre, é possível que tenha ocorrido uma contaminação pontual por este elemento durante um curto período de tempo e em pouca quantidade, de modo que não houvesse difusão do contaminante ao longo do rio.

Zinco, cádmio e chumbo foram os metais que apresentaram as menores concentrações em relação ao VMP. Os teores encontrados para estes três elementos em todos os dez pontos de amostragem foram menores que 5% do limite especificado pelo CONAMA.

Por outro lado, para o arsênio, que é um dos metais pesados mais tóxicos, foram encontradas altas concentrações em dois pontos estudados. No ponto 9, o teor encontrado foi de 58,90 µg/L, e no ponto 10, o teor foi de 286,20 µg/L, quase dez vezes maior que o valor máximo aceitável, que é de 33 µg/L de As.

O mercúrio, que foi determinado pela técnica de absorção atômica por vapor frio, apresentou para todos os pontos valores de concentração inferiores a 0,5 µg/L, estando, portanto, abaixo do limite máximo estabelecido pelo CONAMA, que é de 2,0 µg/L.

Os altos teores de arsênio encontrados despertaram grande preocupação a respeito da qualidade da água do rio São João. Conforme discutido acima, com base nos valores de condutividade encontrados, foi verificado que os pontos 8, 9 e 10 estavam sob forte influência da água do mar. Sendo assim, a fim de se investigar as possíveis origens desta contaminação por arsênio, decidiu-se fazer uma nova coleta incluindo estes três locais e mais cinco novos pontos de coleta em ambiente marinho ao longo da costa litorânea entre os municípios de Casimiro de Abreu, Macaé e Rio das Ostras e um novo ponto de coleta no rio Macaé.

A tabela 10 apresenta os resultados das análises físico-químicas desta segunda amostragem.

**Tabela 10.** Resultados das análises físico-químicas da segunda amostragem.

<b>Parâmetros Físico-Químicos Segunda Amostragem (chuvoso)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Turbidez (NTU)</b>	<b>Oxigênio Dissolvido<sup>1</sup> (mg/L)</b>	<b>Condutividade (µS/cm)</b>
Ponto 8	25,5	3,84	6,69	> 4000
Ponto 9	22,5	6,61	5,51	> 4000
Ponto 10	24,2	5,69	7,12	> 4000
Ponto 11	-	-	-	> 4000
Ponto 12	-	-	-	> 4000
Ponto 13	-	-	-	> 4000
Ponto 14	-	-	-	> 4000
Ponto 15	-	-	-	> 4000
Ponto 16	24,3	-	6,58	> 4000

<sup>1</sup> Medido a 3 metros de profundidade.

Os parâmetros turbidez e oxigênio dissolvido foram verificados apenas nos pontos coletados em água doce e mantiveram-se na mesma faixa da primeira amostragem, enquadrando-se dentro dos limites permitidos. A condutividade encontrada em todos os pontos foi maior que 4.000 µS/cm, característica de ambiente marinho.

Os resultados das análises de metais dissolvidos em água por ICP/OES da segunda amostragem são mostrados na tabela 11.

**Tabela 11.** Resultados das análises de metais dissolvidos em água por ICP/OES da segunda amostragem.

<b>Resultado da análise de metais dissolvidos em água por ICP/OES</b>										
<b>Segunda Amostragem (chuvoso) - µg/L</b>										
<b>Amostra</b>	<b>Tipo de Água</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>
Ponto 8	Doce	30,91	22,62	67,75	2,43	5,84	3,67	32,50	2,48	1,54
Ponto 9	Doce	25,92	9,64	7,60	1,61	8,27	4,44	38,00	2,56	<LQ
Ponto 10	Doce	27,78	16,26	15,01	2,48	15,01	7,75	62,50	2,63	<LQ
Ponto 11	Salina	20,68	3,05	33,03	1,65	10,17	5,63	37,00	2,73	<LQ
Ponto 12	Salina	21,27	3,77	48,04	1,90	9,02	4,98	71,00	2,42	<LQ
Ponto 13	Salina	48,95	9,51	84,45	7,70	33,45	11,88	<LQ	13,90	2,00
Ponto 14	Salina	23,47	2,40	0,57	1,99	8,07	3,28	44,00	2,63	<LQ
Ponto 15	Salina	48,51	28,13	93,22	10,68	25,62	9,67	32,00	12,87	2,41
Ponto 16	Doce	33,78	21,29	59,97	3,14	7,37	6,68	41,00	1,97	6,68

LQ = Limite de Quantificação

Para as amostras referentes à água doce, utilizaremos os mesmos limites com os quais foi realizada a discussão da primeira amostragem, ou seja, considerando a tabela 8. Os pontos coletados em água doce foram os 8, 9, 10 e 16, onde os três primeiros referem-se ao rio São João e o último ao rio Macaé, que apresentava-se visualmente poluído.

As concentrações de cromo, manganês, ferro, níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo encontradas nestes pontos estão abaixo dos valores máximos permitidos estabelecidos pelo CONAMA. Entretanto, novamente para os pontos 8, 9 e 10, assim como para o ponto 16, os teores de arsênio estão acima do limite e, de modo semelhante ao verificado na primeira amostragem, a concentração deste elemento aumenta com a proximidade ao mar.

Em relação às amostras salinas (pontos 11, 12, 13, 14 e 15), levando em consideração que as mesmas foram coletadas em águas superficiais de praias de Casimiro de Abreu, Rio das Ostras e Macaé que são frequentadas por banhistas e que, portanto, representam águas de contato primário, tomaremos como base os parâmetros definidos para água salina – classe 1, cuja destinação é:

- a) recreação de contato primário;
- b) proteção das comunidades aquáticas; e
- c) aquicultura e a atividade de pesca.

A tabela 12 exhibe estes parâmetros.

**Tabela 12.** Padrões de qualidade da água estabelecidos pelo CONAMA. Classe 1 – Águas Salinas.

<b>CLASSE 1 - ÁGUAS SALINAS (CONAMA 357)</b>	
<b>PARÂMETROS</b>	<b>VALOR MÁXIMO (µg/L)</b>
Cromo	50
Manganês	100
Ferro	300
Níquel	25
Cobre	5
Zinco	90
Arsênio	10
Cádmio	5
Chumbo	10
Mercurio	0,2

Em todos os pontos coletados em água salina, os teores de cromo, manganês, ferro, níquel, zinco e chumbo determinados nas amostras foram inferiores aos limites estabelecidos pela resolução para água salina – classe 1. Porém, as concentrações de cobre encontradas em todos os pontos coletados em ambiente marinho estavam acima do valor máximo permitido, atingindo um valor máximo de 33,45 µg/L no ponto 13 (Mar do Norte – Rio das Ostras), enquanto o VMP é de apenas 5,0 µg/L. O fato de os altos teores de cobre terem sido detectados em todas as amostras é um indicativo de contaminação por este elemento na região estudada.

No que diz respeito ao cádmio, a maioria das amostras apresentou teores inferiores ao permitido, com exceção de dois pontos, o 13 e o 15 cujas concentrações encontradas para o metal foram de 13,90 e 14,87, respectivamente. Estes valores estão quase três vezes acima do estabelecido pelo CONAMA, 5,0 µg/L.

Finalmente, em relação ao arsênio, metal que motivou a definição de novos pontos para a segunda amostragem, verificou-se que a grande maioria das amostras apresentou concentrações bastante superiores ao que define a resolução, em média, encontrou-se em torno de 45,00 µg/L de As nas amostras, mas alguns pontos atingiram valores até sete vezes maiores que o estabelecido, que é de 10,0 µg/L. Estes resultados indicam que a suspeita de que a contaminação do rio São João por arsênio origina-se do contato com a água do mar estava correta.

Nota-se também que nos pontos 8, 9 e 10 que foram amostrados nas duas campanhas, a concentração da maioria dos metais foi inferior na segunda coleta, ou seja, aquela que foi realizada num período em que houve um grande volume de chuvas, causando uma diluição no teor dos metais em estudo.

Segundo Santelli *et al.*, o teor de arsênio em água do mar não poluída está em torno de 2 a 3 µg/L, e de acordo com resultados de estudos que envolveram análises de arsênio disponíveis na literatura, mostrados na tabela 2, a concentração deste elemento em amostras de água doce está em torno de 10 – 12 µg/L e, em amostras salinas, os teores são ainda mais baixos, menores que 10 µg/L.

Sendo assim, pode-se considerar que o ambiente marinho em estudo encontra-se bastante poluído por este metal, fazendo-se necessária uma investigação a fim de se descobrir a fonte desta poluição. Não foi encontrada na região nenhuma empresa que pudesse ser fonte de contaminação do arsênio. Entretanto, a região é conhecida pela produção de petróleo, na Bacia de Campos, e a água produzida durante a extração do óleo pode conter elevados teores de arsênio. Um relatório emitido pela Chevron Corporation no golfo da Tailândia, onde esta empresa explora o óleo cru, foi determinado um teor de 250 ppb de arsênio na água



produzida, normalmente esta água deveria receber tratamento adequado antes do descarte. Não foi encontrado nenhum relatório sobre as características da água produzida na Bacia de Campos e também qual tipo de tratamento a mesma recebe.

## **6. Conclusões**

O estudo realizado teve como conclusões os itens a seguir:

a) Em relação aos parâmetros físico-químicos, tais como pH, turbidez, oxigênio dissolvido e condutividade, avaliados na primeira amostragem em dez pontos ao longo do rio São João, desde à jusante da represa de Juturnaíba, verificou-se que os três últimos pontos, os pontos 8, 9 e 10 estavam sob forte influência da água do mar.

b) Com base na resolução CONAMA 357 de 2005, os teores de manganês, ferro, cromo, mercúrio, níquel, zinco, cádmio e chumbo determinados nas amostras de água da primeira coleta apresentaram-se em conformidade em relação à legislação, destacando-se os três últimos metais, onde as concentrações encontradas nas amostras não atingiram 5% do VMP. A concentração de cobre esteve acima do limite máximo em apenas uma amostra, no ponto 7, cujo valor encontrado excedeu 76% o VMP, o que indica uma contaminação pontual, devido ao excesso deste metal ter sido detectado em apenas um ponto. Em relação ao arsênio, metal pesado de alta toxicidade, foram verificados dois pontos com teor acima do limite estabelecido, os pontos 9 e 10, neste último a concentração ultrapassou quase dez vezes o VMP.

c) Na segunda amostragem, cujos pontos de coleta foram definidos de modo a se investigar a contaminação por arsênio no rio São João, os teores de cromo, manganês, ferro, níquel, zinco, chumbo e mercúrio em todos os pontos coletados em água salina estavam em conformidade em relação à resolução CONAMA. Por outro lado, a concentração de cobre em todos os

pontos estava acima do VMP, atingindo um teor de 33,45 µg/L no ponto 13, amostra coletada na praia Mar do Norte em Rio das Ostras, sendo o excesso deste metal encontrado em diversos pontos ao longo da costa litorânea entre os municípios de Casimiro de Abreu, Macaé e Rio das Ostras indicando contaminação desta área por cobre. Em relação ao cádmio, verificou-se que apenas dois pontos não estavam em conformidade com a legislação. Por fim, no que diz respeito ao arsênio, dentre os nove pontos estudados, oito apresentaram teor de arsênio acima do limite, com amostras atingindo até sete vezes o valor máximo permitido. Perante estes resultados, torna-se evidente a necessidade de uma investigação a respeito das possíveis fontes de contaminação de arsênio na região a fim de que este problema não só ambiental, mas de saúde pública, possa ser solucionado.

## **7. Sugestões para Trabalhos Futuros**

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos indicar:

- Realização de um estudo de especiação do arsênio. Tendo em vista que a toxicidade do arsênio varia consideravelmente de acordo com a espécie e que, por exemplo, o  $As^{3+}$  inorgânico é cerca de 60 vezes mais tóxico que o  $As^{5+}$  inorgânico, torna-se importante não só o conhecimento da concentração total do elemento, mas também a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído.
- Investigação da origem da contaminação de arsênio na região, pois somente identificando a fonte poluidora será possível impedir que a poluição continue ocorrendo.

## **8. Referências Bibliográficas**

ALCÂNTARA, L.O; SANTOS, M.R.P; BARROS E.C.M *et al.* **Avaliação dos fatores que influenciam a qualidade da água do ecossistema lacustre de Messejana, Fortaleza,**

**Ceará, utilizando análise estatística multivariada.** *In:* V Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, Alagoas, 2010.

ANDREW, A.S.; BURGESS, J.L.; MEZA, M.M. *et al.* **Arsenic exposure is associated with decreased DNA repair in vitro and in individuals exposed to drinking water arsenic.** *Environmental Health Perspectives*; 114:1193-8. 2006.

APHA; AWWA; WPC. **Standard Methods for the examination of water and wastewater.** 21 Ed. Washington, DC: APHA, 2005.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for nickel.** Atlanta, 2005.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for zinc.** Atlanta, 2005.

BRAGA, B., REBOUÇAS, A.C., TUNDISI, J.G. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação.** 3ª ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2006.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, n. 53, 18 de março de 2005.

CARDOSO, L.M.N; CHASIN, A.A.M. Centro de Recursos Ambientais. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos.** Salvador, 2001.

CETESB. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Guia de coleta e preservação de amostras de água.** 1ª Ed. São Paulo, 1987.

CHIBA, W.A.C.; PASSERINI, M.D.; TUNDISI, J.G. **Estudo da contaminação por metal em macroinvertebrados bentônicos em uma sub-bacia do sudeste do Brasil.** [Brazilian Journal of Biology](#), vol.71, nº2, 2011.

CILSJ. CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL LAGOS SÃO JOÃO. **Bacias Hidrográficas dos rios São João e das Ostras: Águas, Terras e Conservação Ambiental.** 2002.

DE OLIVEIRA, C.M.; CAMPOS, V.P.; MEDEIROS, Y.D.P. **Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Salitre.** Química Nova, vol. 33, no. 5, 2010.

DO CARMO, C.A.; ABESSA, D.M.S.; NETO, J.G.M. **Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no estuário de São Vicente-SP, Brasil.** O mundo da saúde. São Paulo, v.35, páginas: 64-70, 2011.

DOS ANJOS, V.E. **Especiação de cobre e arsênio no complexo estuarino da Baía de Paranaguá.** Curitiba, 2006.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring.** Proposed Rule. Federal Register, United States, 2000.

FIEDLER, H.D.; SEIBERT, E.L.; CURTIUS, A.J. *et al.* **Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na Ilha de Santa Catarina, Brasil.** Química Nova, vol. 26, no. 1, 2003.

FRANKLIN, R.L. **Determinação de mercúrio total e orgânico e avaliação dos processos de metilação e desmetilação em sedimentos do Reservatório Rio Grande, São Paulo.** São Paulo, 2010.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Demográfico 2010.** Disponível em <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)>. Acessado em: 25 de setembro de 2011.

IGAM. INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DAS ÁGUAS. **Relatório de Monitoramento das Águas Superficiais na Bacia do Rio Grande em 2002.** Belo Horizonte, 2003.

LIMA, I.V.; PEDROZO, M. F.M. Centro de Recursos Ambientais. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos.** Salvador, 2001.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. Centro de Recursos Ambientais. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos.** Salvador, 2001.

MELO, V.F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A.H. *et al.* **Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais.** Química Nova, vol.35, no.1. São Paulo, 2012.

MERTEN, G. H., MINELLA, J. P. **Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura.** Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável. Porto Alegre, v.3, n.4, 2002.

NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A.A M. Centro de Recursos Ambientais. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos.** Salvador, 2001.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. Centro de Recursos Ambientais. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** Salvador, 2001.

PEDROZO, M. F.M.; LIMA, I. V. Centro de Recursos Ambientais. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos.** Salvador, 2001.

PRÜSS-USTÜN, A. *et al.* **Safer water, better health.** World Health Organization, Geneva. Pg. 13, 2008.

RAMOS, W.E.S. **Contaminação por mercúrio e arsênio em ribeirões do Quadrilátero Ferrífero – MG, em área de mineração e atividades garimpeiras.** Dissertação de mestrado em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2005.

RODRIGUES, A.S.L.; MALAFAIA, G. **Efeitos da exposição ao arsênio na saúde humana.** *In:* Revista Saúde.Com; 4(2): 148-159. 2008.

SALGADO, P. E. T. **Toxicologia dos metais.** *In:* OGA, S. Fundamentos de toxicologia. Cap. 3.2, p. 154-172. São Paulo, 1996.

SANTELLI, R.E., ABRÃO, J.J., BARRA, C.M *et al.* **Especiação de Arsênio - Uma Revisão.** Química Nova, 23(1), 2000.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F.M. Centro de Recursos Ambientais. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador, 2001.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª edição norte-americana. Editora Thomsom. São Paulo, 2006.

TSUTIYA, M. T. **Metais pesados: O principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos**. *In*: 20º Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <[www.ceset.unicamp.br/](http://www.ceset.unicamp.br/)>. Acessado em 11 de outubro de 2011.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Arsenic and arsenic compounds**. Geneva: International Programme on Chemical Safety; 2001.

WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Mortality estimates by cause, age, and sex for the year 2008**. Disponível em <http://www.who.int/healthinfo/en/>. Acessado em: 10 de outubro de 2011.

YABE, M. J. S., OLIVEIRA, E. **Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas**. QUÍMICA NOVA, 21(5), 1998.

## **ANEXO I:**

**FOTOS DOS PONTOS DE COLETA DA SEGUNDA AMOSTRAGEM.**





Ponto 8: Rio São João.



Ponto 9: Rio São João.





Ponto 10: Rio São João.



Ponto 11: Saída Rio São João para o mar.



Ponto 12: Praia da Tartaruga – Rio das Ostras.



Ponto 13: Mar do Norte – Rio das Ostras.



Ponto 14: Praia Campista – Macaé.



Ponto 15: Praia da Barra – Macaé.



Ponto 16: Rio Macaé.

