

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



**DOSAGEM DE METAIS EM SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO SÃO JOÃO NO
ESTADO DO RIO DE JANEIRO**

PRISCILLA VELASCO DA PAIXÃO

RIO DE JANEIRO

AGOSTO/2013

DOSAGEM DE METAIS EM SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO SÃO JOÃO NO
ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Priscilla Velasco da Paixão

Projeto Final submetido à banca examinadora, como
requisito para conclusão do curso em Química com
Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ.

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Iracema Takase e

Prof^ª. Dr^ª. Danielle Marques de Araújo Stapelfeldt.

Rio de Janeiro

Agosto/2013

DOSAGEM DE METAIS EM SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO SÃO JOÃO NO
ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Priscilla Velasco da Paixão

Rio de Janeiro, 13 de agosto de 2013.

Projeto Final submetido à banca examinadora do Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovado por:

Prof^ª. Dr^ª. Iracema Takase – IQ/UFRJ

Prof^ª. Dr^ª. Danielle Marques de Araújo Stapelfeldt – Campus Macaé/UFRJ

Prof^º. Dr^ª. Lola Maria Braga Gomes – IQ/UFRJ

Prof^ª. Dr^ª. Ana Cláudia do Amaral Melo – IQ/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a todos os bons espíritos que guiam a minha passagem pela Terra e que me fizeram redescobrir a alegria em viver.

À minha família por todo o amor e compreensão; à minha mãe Alessandra, pelo afeto e cuidado; ao meu saudoso pai Luiz, pelos ensinamentos morais, de justiça e caridade; e ao meu irmão Jones, o meu alicerce, meu ombro amigo, sempre atento e disponível. Obrigada por todo o tempo que passei ao lado de vocês e por me proporcionarem um Lar.

Aos meus amigos pelos momentos de auxílio, incentivo e distração ao longo da jornada.

À Prof^a. Iracema Takase pela confiança depositada em mim, pelos ensinamentos durante a graduação e por toda atenção na orientação deste trabalho.

À Prof^a. Lola Maria Braga pela dedicação e alegria em lecionar, por toda a ajuda ao longo da graduação e por aceitar participar da Banca.

À Prof^a. Ana Cláudia do Amaral Melo por todo o carinho e por aceitar participar da Banca.

À Prof^a. Danielle Stapelfeldt pela disponibilidade e auxílio na orientação deste projeto.

Aos alunos de Química do Campus Macaé e a aluna Tatiane Pires do Campus Ilha do Fundão que participaram e contribuíram para a coleta das amostras.

Ao Prof^o. Santelli, pela colaboração na digestão das amostras.

Ao Humberto Novaes e aos funcionários do Quality Lab, em especial ao Rodolfo Lorençatto, pela colaboração nas análises.

À D^a. Sônia Bulhões, chefe da Secretaria de Graduação de Química, pela excelente prestação de serviço.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DOSAGEM DE METAIS EM SEDIMENTOS DA BACIA DO RIO SÃO JOÃO NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

ALUNA: Priscilla Velasco da Paixão

ORIENTADORAS: Prof^ª. Dr^ª. Iracema Takase, DQA - IQ - UFRJ

Prof^ª. Dr^ª. Danielle Marques de Araújo Stapelfeldt, DQA - IQ – UFRJ.

A Bacia Hidrográfica do Rio São João é um dos principais cursos d'água do Estado do Rio de Janeiro abrangendo oito municípios da Região dos Lagos e arredores. O rio São João e seus afluentes vêm sofrendo a ação destrutiva de seus recursos naturais ao longo dos anos, com a exploração de madeira e com a ocupação populacional desordenada em suas margens, através da expansão da agricultura, da pecuária e de loteamentos sem infraestrutura de saneamento básico. Na década de 70, a Bacia do Rio São João foi alvo de diversas obras pelo extinto Departamento Nacional de Obras e Saneamento - DNOS, com a construção de várias valas de drenagem, mudança de curso dos rios e construção da barragem e da represa de Juturnaíba. Atualmente a represa é responsável pelo abastecimento domiciliar e industrial na Região dos Lagos. Este trabalho visou obter maiores informações sobre a qualidade dos sedimentos da respectiva Bacia. Para esta avaliação foram definidos 10 pontos (numerados de 1 a 10) de amostragem ao longo do rio, à jusante da represa de Juturnaíba. Foram realizadas três campanhas de medição no período do outono e da primavera. Para a determinação dos metais foi utilizado a técnica de ICP-OES, os elementos foram Alumínio, Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Manganês, Níquel e Zinco. Com base nos valores-guia de qualidade de sedimento do Protocolo Canadense de 2002, constatou-se elevados níveis de metais nas amostras. Sendo eles: na 1ª coleta, Cádmio nos pontos 1, 2, 3, 4, 6 e 7, Cobre nos pontos 1 e 4 e Zinco no ponto 1; na 2ª coleta, Cádmio nos pontos 3, 4, 5 e 6; e na 3ª coleta, Cromo no ponto 2. Diante destes dados torna-se evidente a necessidade de um monitoramento periódico para a preservação da qualidade da água para a saúde humana e o meio ambiente.

Palavras-chave: Metais Pesados. Sedimento. Águas Fluviais.

SUMÁRIO

1.0 Introdução	7
2.0 Objetivo.....	9
3.0 Revisão Bibliográfica.....	9
3.1 Sedimentos em Águas Fluviais.....	9
3.2 Metais Pesados.....	11
3.2.1 Alumínio.....	13
3.2.2 Arsênio.....	13
3.2.3 Cádmiio.....	14
3.2.4 Chumbo.....	15
3.2.5 Cobre.....	16
3.2.6 Cromo.....	16
3.2.7 Manganês.....	17
3.2.8 Níquel.....	18
3.2.9 Zinco.....	19
3.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).....	20
4.0 Materiais e Métodos.....	24
4.1 Amostragem.....	24
4.2 Digestão das Amostras de Sedimento.....	26
4.3 Determinação de Metais por ICP-OES.....	26
5.0 Resultados e Discussão.....	28

6.0 Conclusões.....	34
7.0 Sugestões para Futuros Trabalhos.....	35
8.0 Referências Bibliográficas.....	36
ANEXO I.....	40
ANEXO II.....	45

1.0 INTRODUÇÃO

A Bacia Hidrográfica do Rio São João, mostrada na Figura 1, é um dos principais cursos d'água do Estado do Rio de Janeiro, abrangendo uma área de superfície de 2160 km². Integram a Bacia, parcial ou totalmente, oito municípios, sendo eles: Araruama, Cabo Frio, Cachoeiras de Macacu, Casimiro de Abreu, Rio Bonito, Rio das Ostras, São Pedro da Aldeia e Silva Jardim.

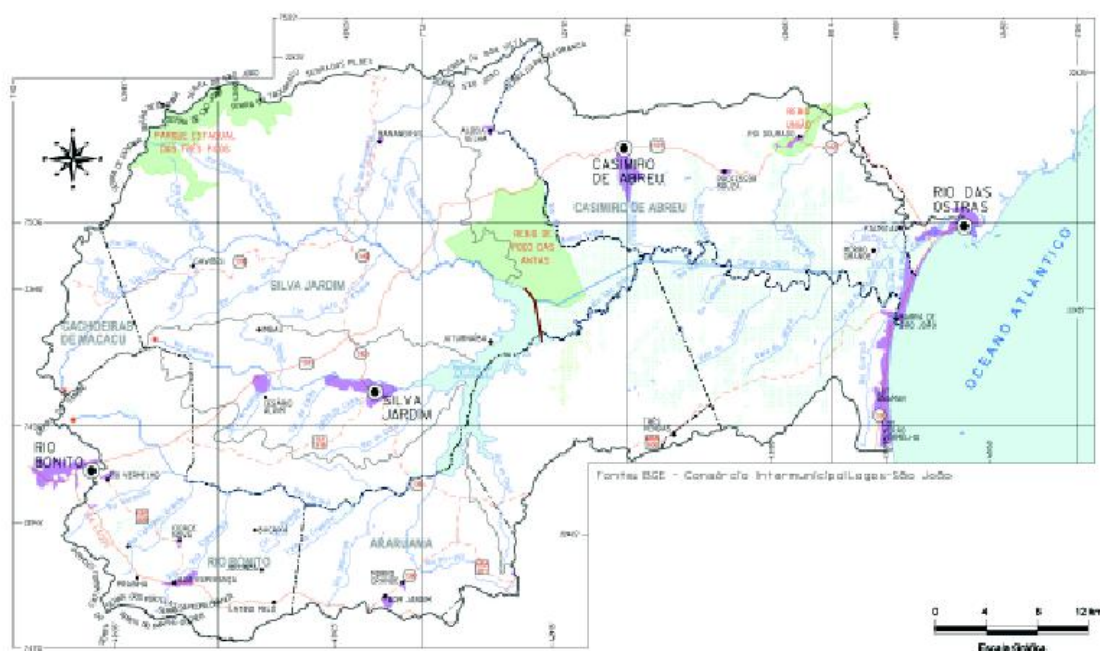


Figura 1: Bacia Hidrográfica do Rio São João. Fonte: CILSJ.

Ao longo de quatro séculos, a Bacia do Rio São João, vem sofrendo a ação destrutiva de seus recursos naturais pela ação humana. A região já foi palco da exploração indiscriminada de madeira, com a derrubada de árvores como Jacarandá, Jequitibá, Pau-brasil, entre outras espécies pertencentes ao ecossistema de Mata Atlântica. Estas tinham como destinação a construção civil ou eram utilizadas como fonte de energia para as locomotivas da Estrada de Ferro Leopoldina. No século passado, iniciou-se a expansão da pecuária e da agricultura com a substituição da vegetação por áreas de pastagens e de cultivo, principalmente, de citrus, cana-de-açúcar e arroz irrigado. Nas últimas décadas tem ocorrido uma grande ocupação populacional em loteamentos sem infraestrutura de saneamento básico

na faixa litorânea de Cabo Frio e Casimiro de Abreu devastando a vegetação de restinga e os manguezais.

Segundo o censo demográfico de 2000 cerca de 90 a 100 mil pessoas residem na área da respectiva Bacia, onde se estima que 60% estejam vivendo nas cidades de Casimiro de Abreu, Silva Jardim, parte sul de Rio das Ostras, oeste de Rio Bonito e o restante em pequenos vilarejos na zona rural.

O Rio São João nasce a 800 metros de altitude na Serra do Sambê no município de Cachoeira de Macacu e percorre aproximadamente 120 km até desaguar no oceano entre o distrito de Barra de São João (Casimiro de Abreu) na margem esquerda e o povoado de Santo Antônio (Cabo Frio) na margem direita. Seus maiores afluentes são os Rios Capivari, Bacaxá, Gaviões, do Ouro, Gargóá, Panelas, São Lourenço, Águas Claras, dos Pirineus ou Crubixais, Riachão, Bananeira, Maratuã, Aldeia Velha, Indaiacú, Lontra e Dourado.

Uma característica da Bacia era que as águas dos Rios Capivari e Bacaxá se encontravam onde eram barradas pelos aluviões ao desagurem no Rio São João, formando a Lagoa de Juturnaíba que possuía uma área que variava de 6 a 8 km² dependendo do período de seca ou cheia e uma profundidade média de 4 metros.

Na década de 70, a Bacia do Rio São João foi alvo de uma série de obras hidráulicas realizadas pelo extinto Departamento Nacional de Obras e Saneamento - DNOS, que visavam possibilitar o abastecimento público dos municípios da Região dos Lagos e desenvolver a agropecuária nas áreas planas com ênfase na irrigação.

A partir disso, o Rio São João foi palco de diversas obras de modificação de seu curso d'água. Foram construídas valas de drenagem e grandes canais que secaram as planícies alagadas, sendo construída também a Represa de Juturnaíba, obra de grande impacto ambiental que cobriu a antiga Lagoa de Juturnaíba, passando a ter a área alagada 43 km². Outros afluentes do Rio São João ainda tiveram seus leitos modificados com a eliminação das curvas, alargamento e aprofundamento, como os Rios Aldeia Velha, Indaiacú, Lontra e Dourado.

Com o intuito de preservar a biodiversidade da região, em 2002, grande parte da Bacia foi transformada em Área de Proteção Ambiental Federal do Rio São João/ Mico-leão-dourado. Sabe-se que hoje, a água do Rio São João é utilizada para o abastecimento urbano e industrial, irrigação das áreas de cultivo, extração de areia, navegação por pequenas embarcações, pesca e lazer (CILSJ).

Diante dos fatos descritos anteriormente, é notável a importância do monitoramento da qualidade do sedimento e conseqüentemente da água do Rio São João para toda a região que compreende a respectiva Bacia, tanto no que diz respeito ao uso da água de forma sustentável quanto relativo à manutenção do equilíbrio do ecossistema.

2.0 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo determinar o teor dos metais como: Alumínio, Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Manganês, Níquel e Zinco, em sedimentos coletados a jusante da Represa de Juturnaíba no Rio São João, localizado no Estado do Rio de Janeiro, e compará-los com os níveis prováveis de toxicidade com o intuito de obter informações sobre a qualidade do ambiente para futuras comparações.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sedimentos em Águas Fluviais

Os sedimentos são camadas de partículas minerais e orgânicas, na maioria das vezes finamente granulados, encontradas na parte inferior dos corpos de água, como lagos, rios e oceanos (BAIRD, 2002 apud MEDEIROS, 2009).

Os sedimentos têm sido amplamente utilizados como indicadores ambientais, eles possuem grande capacidade de incorporar e acumular elementos contaminantes, refletindo a qualidade corrente do sistema aquático. E assim, podem ser usados para detectar a presença de poluentes que não permanecem solúveis após serem lançados em águas superficiais como também para rastrear e monitorar as fontes poluidoras (HORTELLANI et al., 2008).

Mudanças nas condições físico-químicas do ambiente, como variações de pH e de salinidade, dragagens, entre outras, podem causar a liberação do poluente incorporado ao sedimento fazendo com que este se torne uma fonte de poluição secundária. Há estudos que comprovam que além da coluna d'água o contato direto e a ingestão de sedimentos são vias de exposição de poluentes para a comunidade bentônica (EMBRAPA, 2008).

Quando lançadas no ambiente aquático as espécies metálicas são encontradas geralmente em maiores concentrações nos sedimentos em relação aos outros compartimentos do ambiente como água, plantas e animais (SANTANA & BARROCAS, 2007). É importante ressaltar que as espécies metálicas presentes nos sedimentos podem ser de origem natural (processos geoquímicos) e de origem antrópica (lançamentos de efluentes domésticos e industriais, etc).

Em relação à adsorção e a retenção destes metais na superfície da partícula do sedimento, observa-se que em grãos menores as concentrações são superiores. Isto se explica, fisicamente, devido a uma maior área superficial para adsorção em partículas pequenas (BOLTESMANN, 2006 apud MEDEIROS, 2009).

A análise de metais em sedimentos possui diversos pontos favoráveis como facilidade de coleta, estocagem e tratamento das amostras apresentando menor problema de contaminação ou perda. Além de dispensar a pré-concentração devido às altas concentrações das espécies metálicas o que agiliza o processo. Diferentemente da análise da água que fornece a concentração do contaminante metálico em determinado momento, o sedimento pode indicar um histórico da contaminação através da estratificação do material particulado (JESUS et al., 2004). A tabela 1 apresenta resultados da análise de metais em sedimentos de águas fluviais existentes no Brasil reportados na literatura.

Tabela 1: Resultados de análises de metais reportados na literatura.

Teores de Metais em Sedimentos (mg.kg ⁻¹)				
Metal	¹ Estuário de Santos-SP	² Estuário da Ilha de Vitória-ES	³ Bacia do Tarumã-açu-AM	⁴ Vale do Ribeira-SP
Al	0,06 - 7,91	52 - 94	x	x
As	x	x	x	<0,02 - 16,0
Cd	<0,50 - 1,49	x	x	x
Co	0,9 - 17,0	x	33 - 219	x
Cr	<5,0 - 111,7	62 - 103	<0,078 - 233	x
Cu	x	11 - 119	95 - 1919	x
Hg	<0,03 - 0,92	<0,02 - 0,37	x	x
Mn	x	147 - 477	34 - 746	x
Ni	1,3 - 44,2	31 - 53	38 - 336	x
Pb	2,5 - 204,8	10 - 74	<0,45 - 421	<0,02 - 155,0
Zn	6,0 - 312,0	48 - 355	46 - 433	x
Referências: ¹ Hortellani et al., 2008; ² Jesus et al., 2004; ³ Santana & Barroncas, 2007; ⁴ Rodrigues, 2008.				

3.2 Metais Pesados

Os metais pesados são os elementos químicos que apresentam peso específico maior que 5g/cm^3 , incluindo a maioria dos metais de transição e alguns dos metais dos grupos 13, 14, 15 e 16 da tabela periódica. Usualmente o termo metal pesado é usado para caracterizar um grupo de metais que estão associados à poluição e toxicidade. Porém, isto não se aplica a todos, sendo mais adequado dividi-los em metais pesados essenciais e não essenciais.

Os metais pesados essenciais são considerados benéficos e indispensáveis para os seres vivos dentro de uma faixa específica de concentração, podendo-se citar: o cobre, o ferro, o manganês, o níquel e o zinco. Os metais pesados não essenciais são aqueles que não apresentam nenhuma função no metabolismo das espécies animais e vegetais, e quando estão em alta concentração podem provocar efeitos negativos ao organismo dos seres vivos, como: o cádmio, o chumbo, o alumínio, o cromo, o arsênio e o mercúrio.

Há grande interesse em monitorar os níveis destes metais nos sedimentos devido à toxicidade e a propriedade de acumulação que podem gerar danos irreversíveis aos organismos vivos, como pode ser observado nas Tabelas 2 e 3 montadas a partir de diversas fontes da literatura.

Tabela 2: Toxicidade dos metais essenciais.






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

Tabela 3: Toxicidade dos metais não essenciais.

Metal	Toxicidade	Aspecto
Cd	Atinge principalmente os rins e o fígado.	
Pb	Interfere em diversas funções celulares.	
Cr	Penetra nas células, gerando radicais livres. Pode causar danos estruturais ao DNA e causar câncer.	
Al	Nocivo ao sistema nervoso, renal, respiratório, afeta o crescimento das plantas.	
As	Interrompe a expressão de diversos genes, em especial aqueles que participam das vias de transdução de sinal.	

3.2.1 Alumínio

O alumínio (Al) pertence ao grupo 13 da Tabela Periódica e é considerado o metal mais abundante da crosta terrestre, onde compreende aproximadamente 8% em massa.

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

O metal é utilizado comercialmente devido suas características físico-químicas, sendo elas: alta condutividade elétrica, leveza, alta ductibilidade e a presença de uma camada de óxido impermeável na sua superfície torna-o resistente a corrosão.

Possui aplicações em diversos setores, sendo amplamente utilizado: na construção civil, onde é incorporado a ligas metálicas no intuito de torná-lo mais resistente à intempérie; na fabricação de embalagens, o que as tornam impermeáveis a gases, flexíveis e recicláveis; na indústria automobilística, onde se leva em consideração a leveza do metal.

Em ambiente aquático o alumínio possui baixa solubilidade, no entanto em solos acidificados, ou seja, com valores de pH inferiores a 5,0, há um aumento na dissolução de seus óxidos ou hidróxidos. A toxicidade aguda nos seres humanos por alumínio metálico e seus compostos é baixa e ainda existem controvérsias sobre seus efeitos, pois o organismo humano possui mecanismos para eliminá-lo. Por outro lado, é altamente prejudicial às plantas, no qual afeta seus crescimentos (MEDEIROS, 2009; EMBRAPA, 1997).

3.2.2 Arsênio

O arsênio (As) é um semimetal pertencente ao grupo 15 da Tabela Periódica e se apresenta na forma de um sólido cristalino acinzentado. Possui estados de oxidação que variam de -3 a +5. O As (III) e o As (V), principalmente nas formas inorgânicas (como aniões), são as espécies mais comumente encontradas no solo e sedimento. Estas espécies podem ser convertidas para formas orgânicas menos tóxicas pela ação de microorganismos.

O arsênio forma mais de 200 minerais como principal constituinte (óxidos, arsenetos, sulfetos e arsenatos), sendo a arsenopirita o mineral mais comum.

Cerca de 70% do consumo mundial de arsênio é aplicado em conservantes de couro e madeira. Também é empregado como aditivos em ligas metálicas, inseticidas, herbicidas, venenos, pigmentos, descolorante na fabricação de vidros, na tecnologia de semicondutores, entre outros (RODRIGUES, 2008).

O As (III) é mais móvel, mais tóxico e mais solúvel que o As (V). A maior mobilidade do As (III) pode ser explicada pela natureza da interação desta espécie com a superfície do sólido presente no ambiente, realizando complexação superficial, enquanto o As (V) faz troca de ligante (LADEIRA & CIMINELLI, 2000 apud RODRIGUES, 2008).

Quando o arsênio se encontra sob condições oxidantes e ácidas ($\text{pH} < 3$) ele se torna móvel, pouco móvel em $\text{pH} < 5$, e quando em $\text{pH} > 5$ e em ambientes ricos em partículas contendo ferro, fica imóvel.

A exposição aguda ao arsênio pode levar a morte rapidamente, no entanto se houver uma contaminação crônica do organismo (pequenas e contínuas doses) os principais sintomas verificados são alterações na pele, câncer de pele, doenças cardiovasculares, diabetes, perda da audição, anemia, entre outros (RODRIGUES, 2008).

3.2.3 Cádmio

O cádmio (Cd) pertence ao grupo 12 da Tabela Periódica, pode apresentar-se na cor prata-esbranquiçado, azulado ou metálico lustroso. Tem consistência mole e pode ser facilmente cortado com uma faca. A abundância do cádmio na crosta terrestre situa-se em torno de 0,1 a 0,2 mg.Kg^{-1} .

É um metal relativamente raro e não é encontrado na natureza em estado puro, está geralmente associado a sulfetos em minérios de zinco, chumbo e cobre, altas concentrações podem ser encontradas em rochas sedimentares e fosfatos marinhos.

O cádmio é um subproduto da produção de zinco, geralmente em uma proporção entre 1:100 e 1:1000. Possui utilização limitada e suas principais aplicações recaem sobre cinco categorias: em recobrimento do aço e ferro, através da eletrodeposição devido sua alta resistência à corrosão; como estabilizador para cloreto de polivinila (PVC); em pigmentos para plástico e vidros; em baterias de níquel-cádmio e em ligas metálicas.

O cádmio pode existir como íon hidratado, onde possui grande mobilidade em água, complexado com outras substâncias orgânicas e inorgânicas insolúveis ou adsorvido ao sedimento. O metal no sedimento tende a ser mais disponível quando o pH do local é baixo.

Os principais efeitos observados na exposição em longo prazo são doenças pulmonares e renais, efeitos cardiovasculares e ao sistema esquelético (CARDOSO & CHASIN, 2001).

3.2.4 Chumbo

O chumbo (Pb) pertence ao grupo 14 da tabela periódica, é um metal cinza-azulado, inodoro e maleável. A abundância na crosta terrestre é relativamente alta com uma concentração média entre 10 e 20 mg.kg⁻¹, sendo suas maiores fontes naturais as emissões vulcânicas e o intemperismo geoquímico.

Ocorre em uma variedade de minérios, sendo a galena (sulfeto de chumbo) a mais importante fonte primária e conseqüentemente a mais comercializada.

O chumbo pode ser consumido na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. Possui ampla aplicação na indústria apresentando grande valor comercial, devido suas propriedades físico-químicas como a alta maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, alta densidade e alta opacidade aos raios X e gama.

O chumbo é usado na forma de lâmina ou canos, em revestimentos de cabos, como ingredientes na solda, como material protetor contra radiações ionizantes, na manufatura de baterias, em diversas ligas metálicas e seus compostos são preparados e utilizados em grande escala em muitas indústrias.

Após a deposição do respectivo metal em sistemas aquáticos, provenientes da atmosfera ou do escoamento superficial do solo oriundo em sua maior parte de fontes antropogênicas, uma pequena fração fica dissolvida na água e grande parte é adsorvida aos sólidos suspensos e sedimentos.

Os efeitos observados na exposição ao chumbo são alterações cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicas, renais, neurológicas e imunológicas (PAOLIELLO & CHASIN, 2001).

3.2.5 Cobre

O cobre (Cu) é um metal marrom-avermelhado e nobre pertencente ao grupo 11 da Tabela Periódica. Dentre suas propriedades destacam-se a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, resistência à corrosão, capacidade de se amalgamar e aspecto agradável.

O cobre é amplamente distribuído na natureza, ocorre em muitos minérios na forma de óxidos, sulfetos, cloretos e carbonatos. Na crosta terrestre, apresenta uma abundância em torno de 50 mg.kg^{-1} .

Tem ampla aplicação industrial em ligas metálicas, manufatura de fios e condutores, galvanoplastia, utensílios de cozinha, tubulações, moedas, inseticidas, tintas anti-incrustantes, baterias, eletrodos e pigmentos.

De modo geral, o fluxo de cobre na atmosfera decorrente de fontes antropogênicas é três vezes maior do que o fluxo do metal proveniente de fontes naturais.

Em sedimento, o cobre é rapidamente adsorvido dependendo da quantidade de matéria orgânica, do pH, dos cátions presentes, da presença de ligantes e dos óxidos de manganês e ferro.

Níveis excessivos de cobre inibem os grupos sulfidrilas das enzimas, tais como glicose-6-fosfatase e glutathion redutase responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados por radicais livres. A intoxicação aguda causa alterações gastrintestinais associados à necrose do fígado e dos rins (PEDROZO & LIMA, 2001).

3.2.6 Cromo

O cromo é um metal de coloração cinza-aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão. É o sétimo metal mais abundante na Terra com aproximadamente 50 mg.kg^{-1} e não é encontrado livre na natureza. Pertence ao grupo 6 da Tabela Periódica.

Ocorre nos estados de oxidação entre -2 a +6 sendo as espécies Cr^0 , Cr (II), Cr (III) e Cr (VI) as mais comuns. Com relação à toxicidade para os seres humanos somente as espécies de cromo tri e hexavalentes são importantes.

O minério cromita, é o mais abundante composto de cromo encontrado na natureza de fórmula $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ contendo de 40 a 50% de cromo. Os principais produtos de cromo (sais, óxidos, metal, ligas) são obtidos a partir da cromita através de diferentes reações químicas.

Utiliza-se cerca de 60 a 70% do volume total de cromo produzido na fabricação de ligas metálicas e estruturas de construção civil, o restante é utilizado em galvanoplastias, na produção de pigmentos, em preservativos para madeira, em sínteses orgânicas, em fertilizantes, entre outros. O amplo uso industrial do cromo está relacionado as propriedades físico-químicas como dureza, resistência ao atrito, resistência a corrosão e ao desgaste.

O destino do cromo em sedimentos é dependente da especiação do metal, que se dá em função do potencial redox e do pH do meio. Na maioria dos casos há predominância de Cr (III), esta forma apresenta baixa toxicidade aos organismos vivos. Em meios ácidos (pH baixo), o cromo (VI) pode ser reduzido a Cr (III) pela matéria orgânica e metais presentes no sedimento. As pequenas quantidades de Cr^{+6} em sedimentos estão normalmente ligadas à matéria orgânica e ao óxido de ferro que cobre as partículas de argila.

Os compostos de cromo (VI) podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins (SILVA & PEDROZO, 2001).

3.2.7 Manganês

O manganês (Mn) é um metal pertencente ao grupo 7 da Tabela Periódica. Pode-se apresentar como um sólido, frágil, quebradiço, lustroso ou como um pó branco-acinzentado. Devido sua configuração eletrônica, apresenta várias formas e estados de oxidação que variam de 0 a +7, podendo formar ainda diversos compostos coloridos e paramagnéticos.

É o quinto 5º metal e o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre e os compostos mais comuns são formados nos estados de oxidação +2, +3 e +7. Encontra-se sempre na forma ligada, sendo abundantes os óxidos compostos como a pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hausmanita (Mn_3O_4), e é encontrado também nas formas de sulfeto, carbonato e silicato de manganês, estando presente em minérios, como de ferro onde a concentração varia de 50 a 350 g/kg.

Aproximadamente 90% do manganês produzido no mundo é utilizado na fabricação de ligas ferromanganês e ferrosilíciomanganês. Tais ligas são amplamente utilizadas na indústria metalúrgica principalmente na produção de aço, onde o manganês atua como agente dessulfurante e redutor, aumentando também a resistência, rigidez e durabilidade do produto. Outras aplicações são: a manufatura de vidro, esmalte personalizados, pilhas secas, cerâmica, fertilizantes, fungicidas, etc.

Em águas naturais o manganês é proveniente do solo e das rochas, sendo o transporte favorecido principalmente pelas variações de pH, em meio ácido circula na forma livre e precipita-se quando níveis médios de pH são atingidos, resultando num aumento de manganês no sedimento. A presença deste metal no solo e na água pode ser originária de produtos e descargas industriais, rejeitos de minas, fertilizantes e fungicidas.

Os órgãos alvo primários, após exposições crônicas ao manganês, são os pulmões e o cérebro. Com casos relatados de mortalidade por pneumonia, aparecimentos de distúrbios neurológicos e psiquiátricos, desenvolvimento de condições clínicas graves como o mal de Parkinson, sendo observada também necrose tipo coagulação similar à causada por um ácido (MARTINS & LIMA, 2001).

3.2.8 Níquel

O níquel (Ni) pertence ao grupo 10 da Tabela Periódica, é um metal de coloração branco-prateado, brilhante, com alta ductibilidade e maleável, razoavelmente duro, que pode ser facilmente forjado e soldado, com boa condutividade térmica e elétrica.

O níquel é o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre com cerca de 80 mg.kg⁻¹. Os minérios mais encontrados são os óxidos e os sulfuretos de níquel, estando associados com outros metais como o cobalto, cobre, ouro, mercúrio e platina.

A maior parte do níquel obtido destina-se à produção de aço inoxidável e de outras ligas muito resistentes à corrosão e a temperatura. As ligas de níquel são amplamente utilizadas na indústria automobilística, em maquinário industrial, armamentos, ferramentas, moedas, entre outros. Também se utilizam compostos de níquel como catalisadores, em baterias e como pigmentos.

A concentração de níquel é frequentemente correlacionada com a quantidade de argila nos sedimentos, em meios oxidados a maior parte do níquel se encontra complexado com óxidos/hidróxidos, carbonatos e silicatos de ferro e manganês.

Os efeitos causados pela intoxicação aguda do níquel são cefaleias, náuseas, vômitos, irritabilidade, lesões nos pulmões, fígado, rins, baço e cérebro (CARVALHO, 2000; MEDEIROS, 2009).

3.2.9 Zinco

O zinco (Zn) é um metal pertencente ao grupo 12 da Tabela Periódica de cor branco-azulado. Caracteriza-se pela facilidade de oxidação devido ao seu baixo potencial de redução, que o configura como um metal pouco nobre. Praticamente o único estado de oxidação que apresenta é +2.

É um metal maleável, com baixo ponto de fusão, com ductibilidade moderada, com grande facilidade de combinação com outros metais. Estas propriedades lhe conferem facilidade para a moldagem, na utilização da produção de fios metálicos e na fabricação de ligas, principalmente latões, bronzes e as ligas zamac. Os compostos de zinco, óxidos e pós, também possuem ampla utilização industrial como o cloreto de zinco em desodorantes, a zinco piritiona em xampus, o sulfato de zinco em tintas, o zinco dietílico na indústria farmacêutica, entre outros como cosméticos, borrachas, explosivos e papel.

O zinco representa cerca de 75 mg.kg^{-1} (0,007%) da crosta terrestre, caracterizando-o como 24º elemento mais abundante. É encontrado na natureza principalmente na forma de sulfetos, associado ao chumbo, prata e ferro. O minério sulfetado de zinco está sujeito a grandes transformações na zona de oxidação, originando óxidos, carbonatos e silicatos de zinco. Dentre os minérios com maior concentração de zinco estão a zincita (ZnO) com 80,30% e a esfarelita (ZnFeS) com 67% (MME,2010).

A maior parte do zinco em lagos ou rios se instala nos sedimentos, a quantidade dissolvida na água pode aumentar à medida que o pH do meio diminui.

Apesar de essencial aos seres vivos, este metal pode, em concentrações elevadas, torna-se tóxico para plantas e animais. No organismo humano, a exposição por pouco tempo e

com alta dosagem pode causar náuseas, vômitos e cólicas estomacais. Já a exposição prolongada pode provocar anemia e diminuição do colesterol bom (MEDEIROS, 2009).

3.3 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A técnica de ICP-OES tem sido amplamente utilizada devido a uma série de vantagens que oferece, tais como: análise multielementar simultânea, sensibilidade e precisões altas, rapidez, bem como larga faixa dinâmica linear.

O plasma é uma fonte de alta temperatura que minimiza os efeitos de matriz e produz sensibilidade adequada para a maioria dos metais e não-metais em diferentes faixas de concentração e esta técnica de análise é aplicável à determinação de sólidos, líquidos e gases.

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

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

A amostra em solução, por meio da nebulização, transforma-se em aerossol o qual após dessolvatação passa para partícula seca que, por vaporização-dissociação, vai para a forma de vapores atômicos/vapores iônicos, os quais são excitados na forma de átomos- íons (Figura 2). A tendência dos elétrons excitados é de voltarem ao estado fundamental e ao fazerem-no liberam a energia absorvida (Figura 3), onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento, e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação (LEMES, 2001 apud MEDEIROS, 2009).

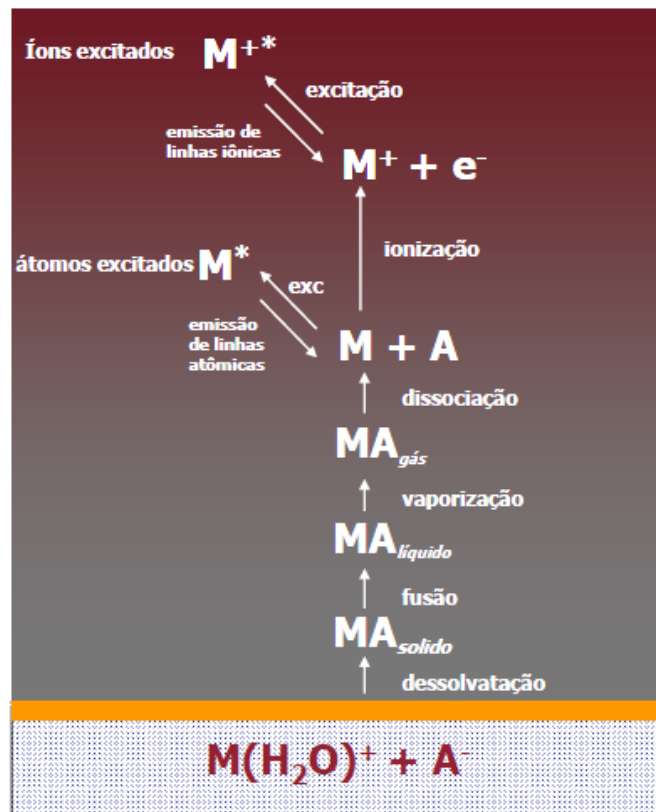


Figura 2: Processos ocorridos no plasma.

Fonte: www.ufscar.br, 29/06/2013.

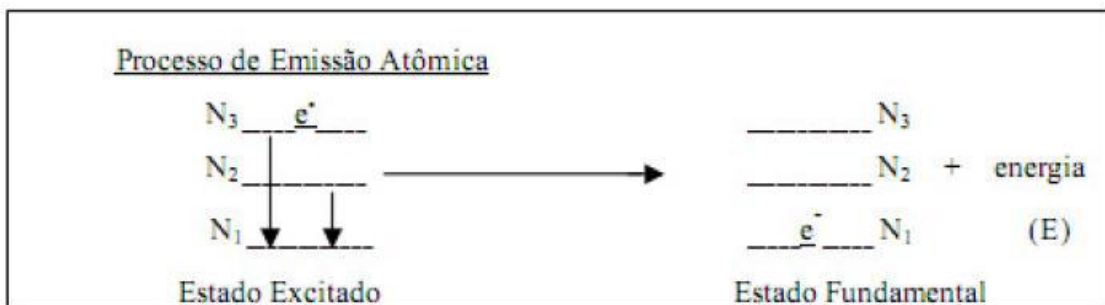


Figura 3: Representação da emissão atômica. Fonte: MEDEIROS, 2009.

O dispositivo para a geração do plasma é chamado de tocha, que consiste em três tubos concêntricos de quartzo abertos nas extremidades, através dos quais circula o gás argônio, sendo eles:

- O tubo interno (central): flui a corrente de argônio que carrega a amostra na forma de aerossol até o centro do plasma onde os átomos são excitados;
- O tubo intermediário: passa o fluxo de argônio responsável pela estabilidade do plasma, este fluxo alimenta a tocha do plasma e é excitado pela fonte de radiofrequência.

A energia para manter a tocha do plasma é fornecida por um gerador de radiofrequência acoplado ao plasma por meio de uma bobina de indução. Devido a esta ação da bobina a fonte térmica é denominada de plasma indutivamente acoplado;

- O tubo externo: tem como função a refrigeração da tocha ao mesmo tempo em que confina o plasma em uma única região.

O plasma tem início por uma centelha, depois se autossustenta. A temperatura no interior do plasma é altíssima (4000 a 10000 K), o que requer um isolamento que é feito pelo tubo externo fluindo argônio frio (argônio auxiliar) tangencial ao redor das paredes do tubo central (Vórtice de Reed). A Figura 4 mostra o esquema de uma fonte de plasma indutivamente acoplado.

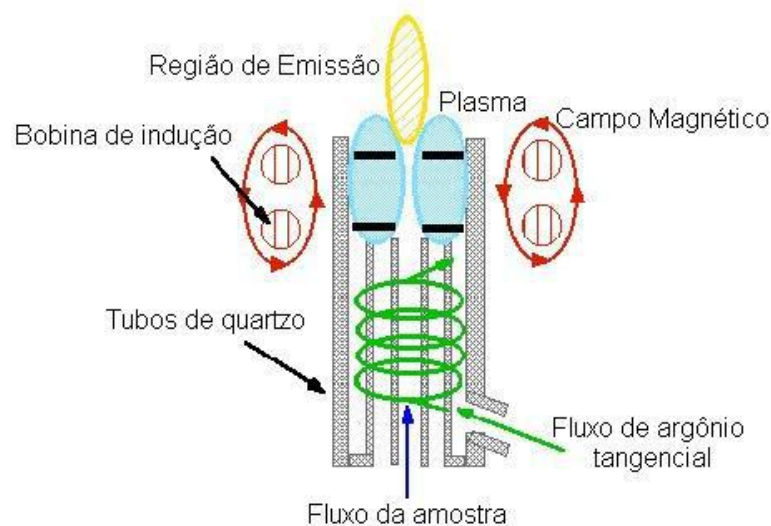


Figura 4: Diagrama esquemático de uma fonte de plasma indutivamente acoplado.

Fonte: www.ebah.com.br, 29/06/2013.

Os principais compartimentos de um espectrômetro de um ICP (Figura 5) são:

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

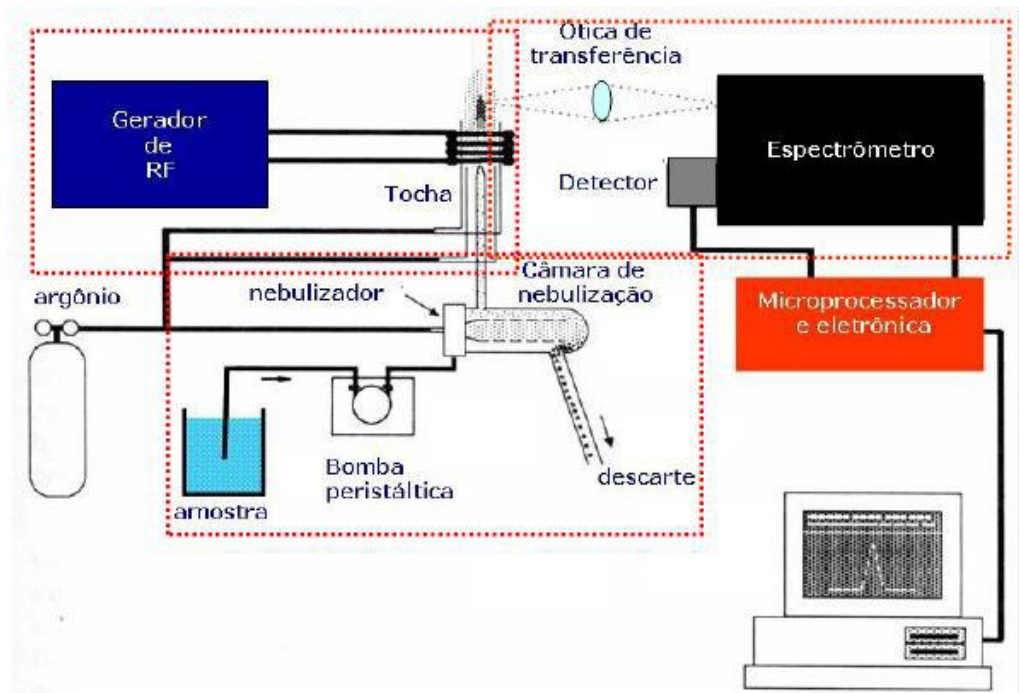


Figura 5: Diagrama de um espectrômetro de emissão de ICP.

Fonte: www.ufscar.br, 29/06/2013.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Foram definidos 10 pontos de coleta de sedimentos, para posterior análise de metais em laboratório, à jusante da Represa de Juturnaíba no Rio São João, conforme mostrado na Figura 6.



Figura 6: Mapa do Rio São João à jusante da Represa de Juturnaíba e os pontos de coleta.

Fonte: Google Earth, 29/06/2013.

Estes pontos foram determinados devido à escassez de dados na literatura relativo à qualidade dos sedimentos e conseqüentemente da água do Rio São João após a represa, e também não se analisou nenhum ponto à montante da represa devido ao difícil acesso com a embarcação à região.

Realizaram-se três campanhas amostrais:

- 1ª coleta: 26 de Outubro de 2010, primavera, período de cheia, maré baixa;

- 2ª coleta: 12 de Abril de 2011, outono, período de seca, maré baixa;
- 3ª coleta: 17 de junho de 2011, outono, período de seca, maré alta.

Para a realização das coletas utilizou-se uma pequena embarcação e todos os pontos foram devidamente registrados com o auxílio de um GPS (Global Positioning System) tipo Garmin no modelo Etrex.

Os procedimentos de amostragem e preservação das amostras foram baseados nas orientações da NBR 10007.

As amostras de sedimento superficial (aproximadamente 10 cm) foram coletadas com o auxílio de uma draga de Petersen (Figura 7), em seguida vertidas em sacos plásticos identificados e descontaminados, sendo preservados em refrigeração.



Figura 7: Draga de Petersen. Fonte: www.labmatrix.com.br, 29/06/2013.

No laboratório as amostras foram colocadas em bandejas de PVC previamente descontaminadas com HNO₃ 10% e água tipo 1, para homogeneização com auxílio de uma espátula de aço inox e secagem em temperatura ambiente.

Após secas, as amostras foram colocadas em uma série de peneiras ABNT, sendo utilizados para a análise de metais dois tipos de material particulado, os com granulometria entre 0,177 mm e 0,149 mm e os com grãos < 0,149 mm.

4.2 Digestão das Amostras de Sedimento

Para a determinação dos teores de metais, pesou-se cerca de 0,5 g da amostra seca em vaso de teflon segundo o método EPA-3051A (10 mL de HNO₃ P.A – ACS (MERCK) em até 0,5 g da amostra). Utilizou-se para a digestão das amostras um forno de microondas tipo PROVECTO ANALÍTICA modelo DGT 100 plus, em vaso fechado de polietileno modificado (TFM) com capacidade de 50 mL. No final da última etapa (Tabela 4) o processo foi interrompido automaticamente, o rotor foi retirado do equipamento e deixou-se esfriar em temperatura ambiente. O vaso foi aberto, a amostra digerida foi vertida com auxílio de um funil de vidro para tubos Falcon de 50 mL que foram devidamente avolumados com água tipo 1.

Tabela 4: Parâmetros para solubilização do sedimento (EPA-3051-A)

PROGRAMA	TEMPO (min)	POTÊNCIA (W)
Etapa 1	1	180
Etapa 2	2	360
Etapa 3	1	540
Etapa 4	1	720
Etapa 5	6	900

4.3 Determinação de Metais por ICP-OES

Para a quantificação dos metais Al, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn utilizou-se o Espectrômetro de Emissão (ICP-OES) Perkin-Elmer modelo Optima 700 DV (Figura 8). O

equipamento foi calibrado com padrões de referência NIST (National Institute of Standard and Technology) múltiplos nas concentrações de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg/L.

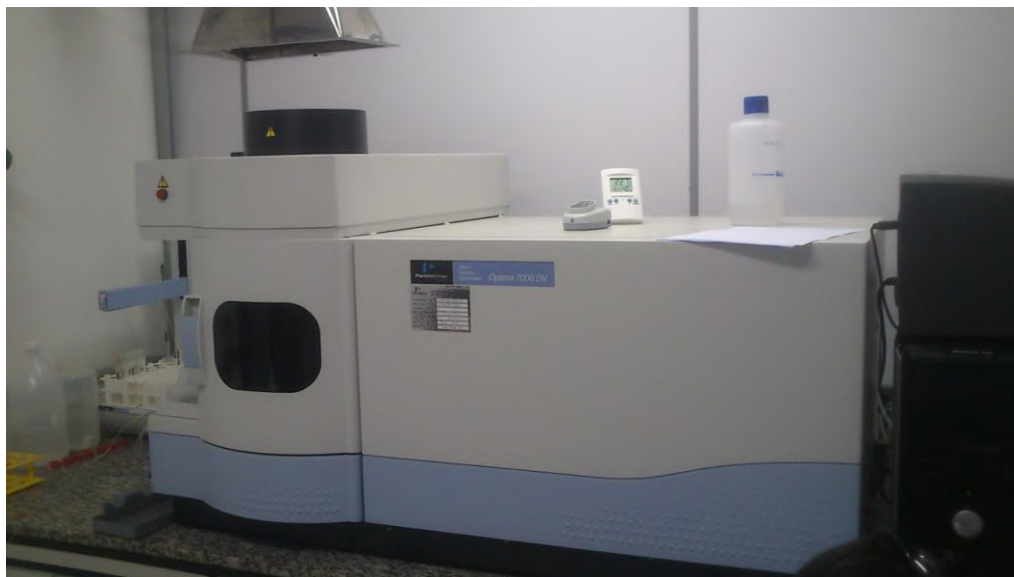


Figura 8: Aparelho de ICP-OES Perkin-Elmer modelo Optima 700 DV.

Os métodos utilizados para a determinação dos metais foram o 3120 B e o 3113 B do Standard Methods. Os parâmetros instrumentais do ICP-OES foram os seguintes:

- Gás de plasma: 17 L/min;
- Gás auxiliar: 0,21 L/min;
- Gás de nebulização: 0,50 L/min;
- Potência: 1450 W;
- N° de replicatas: 4;
- Visão do plasma: axial;
- Linha de emissão: Al (396,153 nm), As (193,696 nm), Cd (228,802 nm), Cr (205,560 nm), Cu (327,393 nm), Mn (257,610 nm), Ni (231,604 nm), Pb (220,353 nm) e Zn (206,200 nm).

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores encontrados nas amostras analisadas foram comparados com os valores-guia de qualidade de sedimento (VGQS) do Protocolo Canadense de 2002 e que também está disponível na Resolução do Conama 344/2004. A Tabela 5, mostra a concentração em mg.Kg^{-1} dos níveis prováveis de toxicidade dos metais.

Tabela 5: Valores-guia de qualidade de sedimento do Protocolo Canadense.

CONCENTRAÇÃO EM PESO SECO (mg.Kg^{-1})	
METAL	PEL ¹
Al (alumínio)	x
As (arsênio)	17,0
Cd (cádmio)	3,5
Cr (cromo)	90,0
Cu (cobre)	197,0
Mn (manganês)	x
Ni (níquel)	36,0
Pb (chumbo)	91,3
Zn (zinco)	315,0

¹PEL (Probable Effect Level): níveis prováveis de toxicidade.

Os resultados encontrados na análise de metais nos sedimentos das três campanhas amostrais são exibidos nas Tabelas 6,7 e 8. Os valores em destaque nas tabelas estão acima dos níveis prováveis de toxicidade.

Tabela 6: Resultados da análise de metais em sedimentos por ICP-OES na 1ª coleta.

1ª coleta	Teores dos metais no sedimento (mg.Kg ⁻¹)								
Pontos	Al	As	Cr	Cu	Cd	Mn	Ni	Pb	Zn
1-a (>0,0149 mm)	60590	< 37,5	60	433	22	500	28	30	290
1-b	49770	< 37,5	53	447	28	693	25	33	326
1-c	54360	< 37,5	75	532	21	572	28	39	382
Média	54906,7	< 37,5	62,7	470,7	23,7	588,3	27,0	34,0	332,7
Desvio Padrão	5430,68	0,00	11,2	53,57	3,79	97,53	1,73	4,58	46,36
1-a (<0,149 mm)	57640	< 37,5	88	3709	23	413	29	36	738
1-b	46390	< 37,5	70	2843	22	580	21	21	379
1-c	58830	< 37,5	64	2633	22	324	22	25	548
Média	54286,7	< 37,5	74,0	3061,7	22,3	439,0	24,0	27,3	555,0
Desvio Padrão	6864,55	0,00	12,5	570,36	0,577	130,0	4,36	7,77	179,6
2-a (>0,149mm)	76820	< 37,5	81	27	22	714	28	27	81
2-b	74200	< 37,5	74	27	22	582	29	31	103
2-c	87440	< 37,5	84	30	21	675	31	31	100
Média	79486,7	< 37,5	79,7	28,0	21,7	657,0	29,3	29,7	94,7
Desvio Padrão	7011,26	0,00	5,13	1,73	0,577	67,82	1,53	2,31	11,9
2-a (<0,149mm)	70700	< 37,5	57	143	22	375	23	33	109
2-b	66700	< 37,5	52	140	19	332	22	37	126
2-c	78230	< 37,5	57	135	22	357	24	35	134
Média	71876,7	< 37,5	55,3	139,3	21,0	354,7	23,0	35,0	123,0
Desvio Padrão	5854,37	-	2,89	4,041	1,73	21,59	1,00	2,00	12,77
3-a (>0,149mm)	45670	< 37,5	68	21	18	600	29	28	72
3-b	35840	< 37,5	56	15	22	810	22	25	70
3-c	43380	< 37,5	58	14	22	534	23	24	64
Média	41630,0	< 37,5	62,0	16,7	20,7	648,0	24,7	25,7	68,7
Desvio Padrão	5143,35	-	8,49	3,79	2,31	144,1	3,79	2,08	4,16
3-a (<0,149mm)	36700	< 37,5	56	116	22	466	19	29	98
3-b	28950	< 37,5	77	176	22	539	24	31	76
3-c	48880	< 37,5	61	109	22	535	21	29	82
Média	38176,7	< 37,5	64,7	133,7	22,0	513,3	21,3	29,7	85,3
Desvio Padrão	10046,7	-	11,0	36,83	0,000	41,04	2,52	1,15	11,4
4-a (>0,149mm)	53530	< 37,5	29	18	23	562	26	22	79
4-b	42240	< 37,5	52	16	9,4	435	21	20	85
4-c	50890	< 37,5	65	18	7,6	548	23	25	93
Média	48886,7	< 37,5	48,7	17,3	13,3	515,0	23,3	22,3	85,7
Desvio Padrão	5905,59	-	18,2	1,15	8,42	69,63	2,52	2,52	7,02
4-a (<0,149mm)	43170	< 37,5	42	287	8,3	295	17	23	152
4-b	34880	< 37,5	33	229	7,5	218	14	22	150
4-c	43350	< 37,5	47	143	7,6	354	19	22	122
Média	40466,7	< 37,5	40,7	219,7	7,8	289,0	16,7	22,3	141,3
Desvio Padrão	4839,03	-	7,09	72,45	0,44	68,20	2,52	0,577	16,77

6-a	57960	< 37,5	85	16	7,7	404	20	29	48
6-b	44200	< 37,5	71	16	8	369	18	28	53
6-c	63500	< 37,5	87	18	8,3	393	22	30	53
Média	55220,0	< 37,5	81,0	16,7	8,0	388,7	20,0	29,0	51,3
Desvio Padrão	9937,46	-	8,72	1,15	0,30	17,90	2,00	1,00	2,89
7-a (>0,149mm)	8772	< 37,5	13	24	8	257	8,3	10	16
7-b	6082	< 37,5	12	16	7,6	193	8	10	15
7-c	6333	< 37,5	10	18	6,8	171	7,5	11	13
Média	7062,3	< 37,5	11,7	19,3	7,5	207,0	7,9	10,3	14,7
Desvio Padrão	1485,9	-	1,53	4,16	0,61	44,68	0,40	0,577	1,53
7-a (<0,149mm)	11210	< 37,5	17	88	8	268	9,1	14	36
7-b	9292	< 37,5	15	100	8,1	245	9,1	12	41
7-c	11030	< 37,5	16	95	7,3	252	9	11	40
Média	10510,7	< 37,5	16,0	94,3	7,8	255,0	9,1	12,3	39,0
Desvio Padrão	1059,23	-	1,00	6,03	0,44	11,79	0,058	1,53	2,65

Nos pontos 8, 9 e 10 não foi possível a coleta de amostra de sedimento nas três campanhas amostrais devido à alta quantidade de areia presente no fundo, sendo estes locais próximos a foz do Rio São João. Foram realizados também, em todos os 10 pontos selecionados, a análise de água que ficou sob responsabilidade de outro grupo de alunos, sendo constatado concentrações de As de 11,21, 58,90 e 286,20 µg/L, nos pontos 8, 9 e 10 respectivamente. E quando comparados ao padrão de qualidade estabelecido pelo CONAMA para Classe 3 - Águas Doces que possui como valor máximo permitido (VMP) 33 µg/L de arsênio, verificou-se níveis altíssimos deste metal apenas nos pontos com forte influência da água do mar, o que direcionou a uma nova coleta de água em ambiente marinho ao longo da costa litorânea. Na qual se constatou que a contaminação por arsênio no estuário do Rio São João originava-se do contato com a água do mar, não sendo possível encontrar a fonte poluidora, mas sabe-se que a região concentra grandes plataformas produtoras de petróleo e que a água produzida durante a extração do óleo pode conter altos teores de arsênio (ALMEIDA, 2012).

Não foi possível comparar os valores encontrados de arsênio nos sedimentos com o Protocolo Canadense, pois este permite uma concentração de até 17 mg.Kg⁻¹ e o aparelho de ICP-OES foi calibrado para leitura de valores acima de 37,5 mg.Kg⁻¹ de arsênio, no qual nenhum ponto analisado apresentou valores acima deste mínimo de leitura.

Foi utilizado na análise da 1ª coleta amostras de sedimentos com granulometria maior que 0,149 mm e menor que 0,149 mm, com exceção do ponto 6 onde se coletou apenas grãos maiores que 0,149 mm, observou-se na maioria dos valores encontrados uma maior concentração de metais no sedimento de menor granulometria, confirmando dados relatados

na literatura. Sendo utilizadas nas análises posteriores apenas amostras com granulometria menor que 0,149 mm.

Na 1ª coleta todos os pontos analisados apresentaram valores de cádmio acima do nível provável de toxicidade de 3,5 mg.Kg⁻¹, sendo encontrado valores em até 6,8 vezes acima no ponto 1, diminuindo gradativamente ao longo dos demais pontos.

No ponto 1 da 1ª coleta também se observou altas concentrações de cobre e zinco, onde se encontrou 3061,7 e 555,0 mg.Kg⁻¹, respectivamente. Sendo os valores-guia de qualidade para o cobre 197,0 mg.Kg⁻¹ e para o zinco 315,0 mg.Kg⁻¹, pode-se constatar uma contaminação por cobre de 15,5 vezes e de zinco 1,8 vezes acima do limite permitido. Nos pontos seguintes verificou-se uma diminuição dos níveis destes dois metais, mas no ponto 4 ocorreu um novo aumento de concentração, o que não chegou a caracterizar um nível tóxico para o zinco. No entanto, para o cobre o valor encontrado foi de 219,7 mg.Kg⁻¹ já acima do permitido. E novamente verificou-se a queda dos níveis destes elementos, o que caracteriza um padrão de contaminação possivelmente sendo estes dois metais provenientes da mesma fonte de contaminação.

Tabela 7: Resultados da análise de metais em sedimentos por ICP-OES na 2ª coleta.

2ªcoleta	Teores dos metais no sedimento (mg.Kg ⁻¹)								
Pontos	Al	As	Cr	Cu	Cd	Mn	Ni	Pb	Zn
3-a	3269	< 37,5	12	4,8	7,5	49	7,7	7,3	11
3-b	3469	< 37,5	13	2	7,4	52	8,3	9,5	15
3-c	3131	< 37,5	11	4	8	43	7,3	9,5	12
Média	3289,7	< 37,5	12,0	3,6	7,6	48,0	7,8	8,8	12,7
Desvio Padrão	169,95	-	1,00	1,4	0,32	4,58	0,50	1,3	2,08
4-a	20030	< 37,5	38	7,8	7,6	110	13	17	29
4-b	13820	< 37,5	35	7,1	8,2	117	12	13	23
4-c	15370	< 37,5	34	6,5	7,5	113	12	16	24
Média	16406,7	< 37,5	35,7	7,1	7,8	113,3	12,3	15,3	25,3
Desvio Padrão	3232,19	-	2,08	0,65	0,38	3,512	0,577	2,08	3,21
5-a	39850	< 37,5	61	11	7,4	380	24	21	88
5-b	36390	< 37,5	70	13	8,1	488	25	20	79
5-c	39270	< 37,5	70	14	2,5	458	25	22	79
Média	38503,3	< 37,5	67,0	12,7	6,0	442,0	24,7	21,0	82,0
Desvio Padrão	1853,03	-	5,20	1,53	3,1	55,75	0,577	1,00	5,20
6-a	21510	< 37,5	34	10	7,4	384	14	18	40
6-b	18520	< 37,5	30	9,7	< 0,75	338	14	15	46
6-c	21030	< 37,5	30	9,6	< 0,75	291	16	16	50
Média	20353,3	< 37,5	31,3	9,8	7,4	337,7	14,7	16,3	45,3
Desvio Padrão	1605,75	-	2,31	0,21	-	46,50	1,15	1,53	5,03

No ponto 5 da 1ª coleta e nos pontos 1, 2 e 7 da 2ª coleta, não se obteve sedimentos devido a grande presença de cascalhos e areia no fundo, que podem ser provenientes do processo de assoreamento do leito do rio.

Na 2ª coleta também foi observado uma contaminação de cádmio em todos os pontos analisados com resultados em torno de 2,0 vezes acima do valor-guia de qualidade de 3,5 mg.Kg⁻¹, caracterizando uma diluição deste contaminante ao longo do rio, não sendo mais observada contaminação por este metal na 3ª coleta.

Tabela 8: Resultados da análise de metais em sedimentos por ICP-OES na 3ª coleta.

3ª coleta	Teores dos metais no sedimento (mg.Kg ⁻¹)								
Pontos	Al	As	Cr	Cu	Cd	Mn	Ni	Pb	Zn
1-a	13560	< 37,5	25	6,1	< 0,75	289	14	11	32
1-b	13230	< 37,5	20	7,6	< 0,75	257	14	15	39
1-c	15610	< 37,5	22	6,4	< 0,75	213	14	8,9	35
Média	14133,3	< 37,5	22,3	6,7	< 0,75	253,0	14,0	11,6	35,3
Desvio Padrão	1289,43	-	2,52	0,79	-	38,16	0,00	3,10	3,51
2-a	47540	< 37,5	96	15	2,3	1035	27	40	69
2-b	23940	< 37,5	93	26	< 0,75	585	32	35	112
2-c	48420	< 37,5	92	21	2,7	1176	29	44	72
Média	39966,7	< 37,5	93,7	20,7	2,5	932,0	29,3	39,7	84,3
Desvio Padrão	13886,5	-	2,08	5,51	0,28	308,7	2,52	4,51	24,0
3-a	64990	< 37,5	54	18	< 0,75	340	26	33	112
3-b	49490	< 37,5	76	25	< 0,75	506	28	38	106
3-c	68810	< 37,5	79	16	2,4	1016	23	36	62
Média	61096,7	< 37,5	69,7	19,7	2,4	620,7	25,7	35,7	93,3
Desvio Padrão	10231,5	-	13,7	4,73	-	352,3	2,52	2,52	27,3
4-a	50820	< 37,5	51	9	< 0,75	375	20	22	64
4-b	40010	< 37,5	84	14	1,1	624	26	33	74
4-c	45070	< 37,5	94	16	< 0,75	665	28	33	76
Média	45300,0	< 37,5	76,3	13,0	1,1	554,7	24,7	29,3	71,3
Desvio Padrão	5408,67	-	22,5	3,61	-	156,9	4,16	6,35	6,43
5-a	20600	< 37,5	38	7,4	< 0,75	250	18	13	54
5-b	24350	< 37,5	34	9,5	< 0,75	262	19	17	62
5-c	25890	< 37,5	39	7,7	< 0,75	236	18	16	59
Média	23613,3	< 37,5	37,0	8,2	< 0,75	249,3	18,3	15,3	58,3
Desvio Padrão	2720,85	-	2,65	1,1	-	13,01	0,577	2,08	4,04
6-a	47330	< 37,5	64	15	< 0,75	230	25	26	62
6-b	29580	< 37,5	62	11	1,1	254	19	16	48
6-c	37270	< 37,5	66	14	< 0,75	295	21	21	53
Média	38060,0	< 37,5	64,0	13,3	1,1	259,7	21,7	21,0	54,3
Desvio Padrão	8901,33	-	2,00	2,08	-	32,87	3,06	5,00	7,09
7-a	3297	< 37,5	10	5,2	< 0,75	31	9,3	7,8	15
7-b	2290	< 37,5	11	5	< 0,75	36	8,5	< 7,35	11
7-c	3545	< 37,5	12	5,8	< 0,75	44	9,7	8,2	17
Média	3044,0	< 37,5	11,0	5,3	< 0,75	37,0	9,2	8,0	14,3
Desvio Padrão	664,65	-	1,00	0,42	-	6,56	0,61	0,28	3,06

Na 3ª coleta o ponto 2 apresentou uma concentração de 93,7 mg.Kg⁻¹ de cromo, o que caracteriza um nível tóxico para este metal, já que o limite é de 90,0 mg.Kg⁻¹ pelo Protocolo Canadense. Não foram observados em nenhum outro ponto entre as coletas realizadas níveis altos de cromo, o que pode indicar uma contaminação pontual.

Os níveis de níquel e chumbo encontrados em todos os pontos nas três campanhas amostrais apresentaram-se em conformidade com os valores-guia do Protocolo Canadense. Quanto ao alumínio e o manganês não há um valor de concentração regulamentado de toxicidade para comparação, ficando os resultados encontrados disponíveis para posteriores consultas e acompanhamento.

6.0 CONCLUSÕES

O presente trabalho visou obter maiores informações sobre a qualidade dos sedimentos da Bacia do Rio São João no Estado do Rio de Janeiro. Para esta avaliação determinou-se o teor de metais como: Alumínio, Arsênio, Cádmio, Chumbo, Cobre, Cromo, Manganês, Níquel e Zinco em amostras coletadas em 7 pontos a jusante da Represa de Juturnaíba ao longo do Rio São João.

Realizaram-se três campanhas de medição, a 1ª coleta na primavera (período de cheia) e a 2ª e 3ª coleta no outono (período de seca). Os metais foram determinados através da técnica de ICP-OES.

De acordo com os níveis prováveis de toxicidade (PEL) de qualidade de sedimento do Protocolo Canadense de 2002, foi possível verificar níveis adequados para os metais níquel e chumbo em todos os pontos das três campanhas amostrais. E altos níveis de cádmio, cobre, cromo e zinco.

Os níveis de cádmio ficaram acima de $3,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ em todos os pontos analisados da 1ª e da 2ª coleta, com um mínimo de $7,4 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (ponto 6 da 2ª coleta) e máximo de $23,7 \text{ mg.Kg}^{-1}$ (ponto 1 da 1ª coleta).

Os teores de cobre analisados ficaram acima de $197,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ no ponto 1 com $3061,7 \text{ mg.Kg}^{-1}$ e no ponto 4 com $219,7 \text{ mg.Kg}^{-1}$ na 1ª coleta.

O teor de zinco ficou acima de $315,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ apenas no ponto 1 da 1ª coleta onde apresentou um máximo de $555,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$, porém no ponto 4 da mesma coleta, observou-se um máximo secundário que não chegou a caracterizar um nível tóxico.

O cromo apresentou uma concentração acima de $90,0 \text{ mg.Kg}^{-1}$ apenas no ponto 2 da 3ª coleta com $93,7 \text{ mg.Kg}^{-1}$.

Visto que estes metais foram encontrados acima de níveis prováveis de toxicidade e diante da propriedade de bioacumulação que possuem, torna-se evidente a necessidade de um monitoramento periódico para a preservação da qualidade do sedimento e conseqüentemente da água para a saúde humana e o meio ambiente.

7.0 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestões para futuros trabalhos, podemos indicar:

- Analisar o arsênio nos sedimentos em concentrações abaixo de $37,5 \text{ mg.Kg}^{-1}$ para possível comparação com o valor-guia do Protocolo Canadense;
- Investigar a origem da contaminação por cádmio, cobre, zinco e cromo e os possíveis meios de reverter a situação;
- Verificar as condições da Estação de Tratamento de Águas (ETA) de Juturnaíba localizada no município de Araruama e qual o procedimento final utilizado para o lodo gerado durante o processo.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007: Amostragem e preservação da amostra**, 2004.

ALMEIDA, D. S. **Determinação de metais nas águas superficiais da Bacia do Rio São João**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas. Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2012.

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

BAGGIO, H. F. **Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em sedimento de corrente na Bacia do Rio Formoso, Município de Buritizeiro - MG**. Tese de Doutorado em Geologia. Instituto de Geociências – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte, 2007.

CARDOSO, L. M. N., CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Vol. 6, Salvador, 2001.

CARVALHO, M. C. A. S. **Avaliação da toxicidade de sais solúveis de níquel para o cládocero**. Dissertação de Mestrado em Controle de Qualidade. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, 2000.

CCME. CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Summary tables, 2002.

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

CILSJ. CONSÓRCIO INTERMUNICIPAL PARA GESTÃO DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DA REGIÃO DOS LAGOS, RIO SÃO JOÃO E ZONA COSTEIRA. **Plano da Bacia Hidrográfica da Região dos Lagos e do Rio São João**, 2005. Disponível em www.lagossaojoao.org.br. Acessado em 10 de maio de 2013.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 344 de 25 de março de 2004. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências**. Diário Oficial da União n. 87, Brasília, 07 de maio de 2004.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências**. Diário Oficial da União n. 53, Brasília, 18 de março de 2005.

CUNHA, S. B. **Impactos das Obras de Engenharia sobre o Ambiente Biofísico da Bacia do Rio São João (Rio de Janeiro - Brasil)**. Rio de Janeiro, 1995.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Considerações gerais sobre a toxicidade do alumínio nas plantas**. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Organismos bentônicos: biomonitoramento de qualidade de águas**. Embrapa Meio Ambiente, São Paulo, 2008.

EPA. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils**. Federal Register, United States, 2007.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUZA, E. C. P. M. **Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente**. Quim. Nova, Vol. 31, n. 1, p. 10-19, 2008.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição **de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino de Ilha de Vitória – ES**. *Quim. Nova*, Vol. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Vol. 7, Salvador, 2001.

MEDEIROS, R. L. S. **Avaliação das condições química e física dos sedimentos do estuário Jundiá-Protengi**. Dissertação de Mestrado em Química. Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal, 2009.

MME. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório técnico 25 – Perfil do minério de zinco**. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, 2010.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Vol. 3, Salvador, 2001.

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Vol. 2, Salvador, 2001.

RODRIGUES, L. C. V. **Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira – SP**. Tese de Doutorado em Geociências Instituto de Química – Universidade Federal Fluminense – UFF. Niterói, 2008.

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. **Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-açú – AM**. *Acta Amazonica*, Vol. 37, n. 1, p. 111-118, 2007.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental, Vol. 5, Salvador, 2001.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. **Avaliação de exposição e populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano.** *Quim. Nova*, Vol. 15, n. 2, 1992.

ANEXO I:
FOTOS DOS PONTOS DE COLETA



Ponto 1: Próximo a Represa de Juturnaíba, ao fundo o Morro São João.



Ponto 2: Região com criação de animais e visível despejo de esgoto.



Ponto 3: Visível poluição com presença de plantas aquáticas.



Ponto 6: Encontro com o Rio São João antigo com o novo.



Ponto 7: Manguezais margeando o rio.



Ponto 8: Dentro do distrito de Barra de São João.



Ponto 10: Vista para a Igreja de São João da Barra.

ANEXO II:

PROTOCOLO PARA A DERIVAÇÃO DE SEDIMENTOS CANADENSE. DIRETRIZES DE QUALIDADE PARA A PROTEÇÃO DA VIDA AQUÁTICA.



Canadian Sediment Quality
Guidelines for the Protection
of Aquatic Life

SUMMARY
TABLES

Update 2002

Table 1. Interim freshwater sediment quality guidelines (ISQGs; dry weight), probable effect levels (PELs; dry weight), and incidence (%) of adverse biological effects in concentration ranges defined by these values.*

Substance	ISQG	PEL	% = ISQG	ISQG < % < PEL	% = PEL
Arenaphthene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Arenaphthylene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Anthracene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Aroclor 1254 [See Polychlorinated biphenyls (PCBs)]					
Arsenic	5.9 mg kg ⁻¹	17.0 mg kg ⁻¹	5	25	12
Benz(a)anthracene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Benzo(a)pyrene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Cadmium	0.6 mg kg ⁻¹	3.5 mg kg ⁻¹	11	12	47
Chlordane	4.50 µg kg ⁻¹	8.87 µg kg ⁻¹	2	17	70
Chromium	37.3 mg kg ⁻¹	90.0 mg kg ⁻¹	2	19	49
Chrysene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Copper	35.7 mg kg ⁻¹	197 mg kg ⁻¹	4	38	44
DDTs					
DDD ¹ (2,2-Bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethane; Dichloro diphenyl dichloroethane)	3.54 µg kg ⁻¹	8.51 µg kg ⁻¹	3	30	85
DDE ¹ (1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)-ethane; Diphenyl dichloro ethylene)	1.42 µg kg ⁻¹	6.75 µg kg ⁻¹	6	20	47
DDT ¹ (2,2-Bis(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane; Dichloro diphenyl trichloroethane)	1.19 µg kg ⁻¹ ‡	4.77 µg kg ⁻¹ §	8	5	59
Dibenz(a,h)anthracene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Dieldrin	2.85 µg kg ⁻¹	6.67 µg kg ⁻¹	1	10	60
Endrin	2.67 µg kg ⁻¹	62.4 µg kg ⁻¹	1	64	59
Fluoranthene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Fluorene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					

Continued.

Canadian Environmental Quality Guidelines
Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999, updated 2001, updated 2002

Update 2002

Table 1. Continued.

Substance	ISQG	PEL	% = ISQG	ISQG - % = PEL	% = PEL
Heptachlor epoxide	0.60 µg·kg ⁻¹	2.74 µg·kg ⁻¹	3	12	67
Hexachlorocyclohexane [See Lindane]					
Lead	35.0 mg·kg ⁻¹	91.3 mg·kg ⁻¹	5	23	42
Lindane (Hexachlorocyclohexane)	0.94 µg·kg ⁻¹	1.38 µg·kg ⁻¹	0	50	49
Mercury	0.17 mg·kg ⁻¹	0.486 mg·kg ⁻¹	8	34	36
2-Methylnaphthalene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Naphthalene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Nonylphenol and its ethoxylates	1.4 mg·kg ⁻¹ †††,***				
PAHs [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
PCBs [See Polychlorinated biphenyls (PCBs)]					
PCDD/Fs [see Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans]					
Phenanthrene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Polychlorinated biphenyls (PCBs)					
Aroclor 1254	60 µg·kg ⁻¹ †	340 µg·kg ⁻¹ **			
Total PCBs	34.1 µg·kg ⁻¹	277 µg·kg ⁻¹	4	40	50
Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans	0.85 ng-TEQ/kg dw ^{§§}	21.5 ng-TEQ/kg dw ^{§§}	0**	24**	46**
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)					
Acenaphthene	6.71 µg·kg ⁻¹ ‡	88.9 µg·kg ⁻¹ §			
Acenaphthylene	5.87 µg·kg ⁻¹ ‡	128 µg·kg ⁻¹ §			
Anthracene	46.9 µg·kg ⁻¹ ‡	245 µg·kg ⁻¹ §			
Benz(a)anthracene	31.7 µg·kg ⁻¹	385 µg·kg ⁻¹	13	6	38
Benzo(a)pyrene	31.9 µg·kg ⁻¹	782 µg·kg ⁻¹	11	16	30
Chrysene	37.1 µg·kg ⁻¹	862 µg·kg ⁻¹	8	14	25
Dibenz(a,h)anthracene	6.22 µg·kg ⁻¹ ‡	135 µg·kg ⁻¹ §			
Fluoranthene	111 µg·kg ⁻¹	2355 µg·kg ⁻¹	8	23	49
Fluorene	21.2 µg·kg ⁻¹ ‡	144 µg·kg ⁻¹ §			
2-Methylnaphthalene	20.2 µg·kg ⁻¹ ‡	201 µg·kg ⁻¹ §			
Naphthalene	34.6 µg·kg ⁻¹ ‡	391 µg·kg ⁻¹ §			
Phenanthrene	41.9 µg·kg ⁻¹	515 µg·kg ⁻¹	4	17	44
Pyrene	53.0 µg·kg ⁻¹	875 µg·kg ⁻¹	7	16	32
Pyrene [See Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)]					
Toxaphene	0.1 µg·kg ⁻¹ ††	—††			
Zinc	123 mg·kg ⁻¹	315 mg·kg ⁻¹	5	32	36

* ISQGs and PELs presented here have been calculated using a modification of the NSTP approach (CCME 1995).

† Sum of *p,p'* and *o,p'* isomers.

‡ Provisional; adoption of marine ISQG.

§ Provisional; adoption of marine PEL.

¶ Provisional; adoption of lowest effect level from Ontario (Persaud et al. 1993).

** Provisional; 1% TOC; adoption of severe effect level of 34 µg·g⁻¹ TOC from Ontario (Persaud et al. 1993).†† Provisional; 1% TOC; adoption of the chronic sediment quality criterion of 0.01 µg·g⁻¹ TOC of the New York State Department of Environmental Conservation (NYSDEC 1994).

‡‡ No PEL derived.

§§ Values are expressed as toxic equivalency (TEQ) units, based on WHO 1998 TEF values for fish.