UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**Caracterização dos Níveis Basais de Concentração
de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino
da Baixada Santista**

Gilson Alves Quináglia

Tese de Doutorado

Orientadora: Dra. Elisabeth de Oliveira

São Paulo, 02 de Outubro de 2006

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dra. Elisabeth de Oliveira, pela orientação, pela amizade, pelo incentivo, pela confiança e por todos os ensinamentos que me fizeram progredir no mundo da pesquisa científica.

Ao Dr. José Eduardo Bevilacqua, pela coorientação neste trabalho, pela amizade e por ser um eterno incentivador do meu trabalho profissional e científico.

À Dra. Marta Conde Lamparelli, pela oportunidade de poder participar do projeto, pela amizade e pelas ricas contribuições na conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, pela amizade, pelos ensinamentos na pesquisa e química analítica e pela importante avaliação crítica do presente trabalho.

À Prof^ª. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos, pelas contribuições para melhoria e avaliação crítica do presente trabalho.

À Dra. Maria Inês Z. Sato, por todo apoio recebido por todos esses anos de minha vida profissional e acadêmica.

À Dra. Cacilda J. Aiba, pela autorização de participar deste projeto, pelo apoio e respeito recebido durante os muitos anos que trabalhamos juntos na Divisão de Análises Físico-Químicas da CETESB.

Ao MsC. Francisco J. Ferreira, por ter favorecido a abertura de todos os caminhos na minha profissional e acadêmica, pelo incentivo permanente e pela convivência no laboratório de química inorgânica da CETESB por mais de dez anos.

À Dra. Gisela de Aragão Umbuzeiro, pelo incentivo, pelo apoio e por acreditar sempre no meu trabalho.

Ao Yoshio Yanaga, pela amizade e pelas contribuições valiosas no tratamento estatístico deste trabalho.

À Maria Yumiko Tominaga, pela amizade e pela convivência ao longo desses anos na CETESB.

Aos grandes profissionais e amigos do Setor de Amostragem da CETESB, Venício Pedro Ribeiro, Paulo Lobeira (in memorian), César A. Martins Roda, Oswaldo Atanagildo da Silva (Gordela), Robinson Leocádio Franklin e Carlos J. Brandão que participaram intensivamente deste trabalho.

Aos amigos do Setor de Química Inorgânica da CETESB, Carlos Alberto Marques de Souza, Valter Roberto Diniz, Adalberto Aparecido Diniz, Veralice Coti Xavier, Eliana Maria de Cerqueira, Paula Ludmilla Marche, Cláudia Lúcia de Aguiar, Joilson Cerqueira de Souza, Roberto Lirancos, Eleine Bostelmann, Lisindo Roberto Coppoli, Patrícia Akemi e todos os demais pelos inesquecíveis anos de convivência e pela valiosa contribuição neste trabalho.

À Rosângela Pacini Modesto, do Setor de Qualidade de Águas Subterrâneas da CETESB pelo auxílio na elaboração dos mapas;

Aos colegas do Instituto de Química da USP, especialmente à Cassiana Seimi Nomura pela amizade e respeito.

Aos amigos da gráfica da CETESB, Luiz Gonzaga B. Calou e Mauro Eduardo Abel pelo incrível suporte no desenvolvimento deste trabalho.

À Luzia E. Sado Narimatsu da Central Analítica-IQ/USP por todo auxílio nas análises de laboratório deste projeto.

À Rita de Cássia Guimarães, pela amizade e grande contribuição na formatação deste trabalho.

A todos que colaboraram de forma direta e indireta no desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Histórico.....	1
1.2 Levantamento de valores basais de concentração	2
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Caracterização dos níveis basais de concentração de metais	4
2.2 Testes de granulometria	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Sistema estuarino	5
3.1.1 Bioacumulação de metais por organismos aquáticos	6
3.1.2 Nitrogênio e fósforo.....	6
3.1.3 Salinidade	9
3.2 Sedimentos.....	9
3.2.1 Incorporação de metais em sedimentos.....	10
3.2.2 Sulfeto ácido volátil (SAV) em sedimentos.....	13
3.2.3 Potencial redox (E_H) de sedimentos.....	14
3.2.4 pH de Sedimentos.....	16
3.2.5 Carbono orgânico total (TOC).....	16
3.3 Metais.....	17
3.3.1 Alumínio.....	17
3.3.2 Antimônio	18
3.3.3 Arsênio.....	20
3.3.4 Bário.....	21
3.3.5 Berílio.....	23

3.3.6	Boro.....	24
3.3.7	Cádmio.....	25
3.3.8	Crômio.....	27
3.3.9	Cobre.....	29
3.3.10	Chumbo.....	31
3.3.11	Cobalto.....	33
3.3.12	Estanho.....	34
3.3.13	Ferro.....	35
3.3.14	Manganês	37
3.3.15	Mercúrio.....	39
3.3.16	Molibdênio.....	42
3.3.17	Níquel.....	43
3.3.18	Prata.....	45
3.3.19	Selênio.....	47
3.3.20	Tálio.....	48
3.3.21	Titânio.....	49
3.3.22	Vanádio.....	50
3.3.23	Zinco.....	51
3.4	Métodos de solubilização de amostras	53
3.4.1	Solubilização de amostras por sistema convencional	54
3.4.2	Sistemas de solubilização por microondas	57
3.5	Técnicas espectroscópicas.....	60
3.5.1	Espectrometria de emissão óptica	61
3.5.2	Espectrometria de absorção atômica de forno de grafite.....	63
3.5.3	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio... ..	68
3.6	Controle de Qualidade	72
3.6.1	Materiais de referências.....	72
3.6.2	Ensaio de recuperação.....	73
3.6.3	Descrição de limites	74
3.7	Valores orientadores de qualidade de sedimentos	76
3.7.1	Material a ser dragado	78
3.7.2	Valores orientadores internacionais.....	79

3.8	Metodologias de amostragem.....	87
3.8.1	Amostragem probabilística (aleatória).....	87
3.8.2	Amostragem não probabilística (direcionada).....	89
3.8.3	Preservação e acondicionamento de amostras	90
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	93
4.1	Área de estudo.....	93
4.2	Definição da área de estudo	93
4.3	Pré-avaliação da área de estudo	95
4.4	Amostragem.....	95
4.4.1	Descrição dos pontos de amostragem.....	99
4.5	Coleta de amostras de sedimentos.....	101
4.6	Coleta de amostras de águas	105
4.7	Coleta de amostras de organismo aquático (ostras).....	106
4.8	Métodos analíticos	108
4.8.1	Tratamentos preliminares de amostras de sedimentos.....	109
4.8.2	Métodos de solubilização de amostras de sedimentos	114
4.8.2.1	Solubilização com HNO ₃ (Método U.S EPA 3051a) ..	118
4.8.2.2	Solubilização com HNO ₃ e HCl (Método U.S EPA 3051a)	123
4.8.2.3	Solubilização com HNO ₃ , HCl e HF (Método U.S EPA 3052)	123
4.8.2.4	Nitrogênio Kjeldahl e fósforo total	124
4.8.3	Digestão de tecido biológico	126
4.8.4	Determinação do conteúdo de água	132
4.8.5	Análise granulométrica.....	133
4.8.6	Determinações analíticas	134
4.8.6.1	Análise elementar de carbono	134
4.8.6.2	Determinação de metais por ICP OES	135
4.8.6.3	Determinação de metais por ET AAS	138
4.8.6.4	Determinação de mercúrio por CV AAS	139
4.8.6.5	Determinação de constituintes inorgânicos	140
4.8.7	Liofilização de tecido biológico.....	141

4.8.8	Parâmetros de campo	142
4.8.9	Purificação de água para análise	144
5.	TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	145
5.1	Tratamento estatístico	145
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	148
6.1	Métodos de solubilização de amostras	148
6.1.1	Resultados obtidos para materiais de referência	148
6.1.2	Resultados de recuperação em amostras de sedimentos fortificadas	153
6.1.3	Comparação dos métodos de solubilização parcial para amostras de sedimentos	155
6.2	Determinações analíticas nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).....	156
6.2.1	Distribuição de metais nas frações total e fina nas amostras de sedimentos.....	156
6.2.2	Solubilização parcial e total das amostras de sedimentos	163
6.2.3	Análise por agrupamento: níveis de metais nas amostras de sedimentos.....	171
6.2.4	Níveis de concentração de metais: comparação com legislações e estudos ambientais.....	174
6.2.5	Níveis basais de concentração de metais nas amostras de sedimentos.....	177
6.2.6	Níveis de concentração de nutrientes nas amostras de sedimentos.....	178
6.2.6.1	Nitrogênio Kjeldahl.....	178
6.2.6.2	Fósforo total	180
6.2.7	Análise elementar nas amostras de sedimentos.....	181
6.2.7.1	Carbono elementar	181
6.3	Análise física nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).....	182
6.3.1	Granulometria dos sedimentos	182

6.3.1.1	Comparação de métodos de determinação granulométrica nas amostras de sedimentos	183
6.3.1.2	Classificação e distribuição granulométrica nas amostras de sedimentos.....	185
6.3.2	Determinações eletrométricas de pH e EH nas amostras de sedimentos	186
6.4	Metais em tecidos de ostras do Canal de Bertioga (SP).....	188
6.5	Análises químicas em amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) .	190
6.5.1	Avaliação da qualidade da água	190
6.6	Análises físicas das amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) ...	191
7.	CONCLUSÃO.....	193
7.1	Procedimentos de coleta	193
7.2	Métodos de solubilização.....	193
7.3	Análises nas frações total e fina	194
7.4	Métodos de determinação granulométrica.....	194
7.5	Níveis de concentração de metais nas amostras de sedimentos	194
7.6	Comparação dos níveis de concentração de metais nas amostras de sedimentos com legislações	195
7.7	Níveis basais de concentrações de metais nas amostras de sedimentos.....	195
7.8	Nutrientes nas amostras de sedimentos	195
7.9	Análises físicas e químicas das águas	196
7.10	Metais em amostras de ostras.....	196
8.	RECOMENDAÇÕES.....	197
8.1	Manipulação de sedimentos em campo.....	197
8.2	Recomendações para manipulação de sedimentos no laboratório.....	199
8.3	Solubilização de amostras	199
8.4	Métodos de determinação granulométrica.....	200
8.5	Seleção das frações granulométricas	200
8.6	Caracterização de concentração de metais em sedimentos.....	201
8.7	Níveis de concentração de nitrogênio, fósforo e carbono	201

8.8	Níveis de concentração de metais em matrizes biológicas.....	202
8.9	Sulfeto ácido volátil (AVS)	202

APÊNDICE A

Cabelas de Resultados.....	203
----------------------------	-----

APÊNDICE B

Figuras de mérito.....	215
------------------------	-----

APÊNDICE C

Representações boxplot.....	219
-----------------------------	-----

APÊNDICE D

Imagens fotográficas das coletas realizadas no Canal de Bertioga (SP) em 2004 e 2006	227
---	-----

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	231
---	------------

RESUMO

Neste trabalho foram estabelecidos os níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista. O local da área de estudo foi o Canal de Bertiooga que apresentou as seguintes concentrações basais: Ag ($<1,00 \text{ mg.kg}^{-1}$), Al ($27.213 \text{ mg.kg}^{-1}$), As ($9,84 \text{ mg.kg}^{-1}$), B ($90,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ba ($26,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Be ($<0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cd ($<0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), Co ($6,70 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cr ($27,8 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($11,0 \text{ mg.kg}^{-1}$), Fe ($31.954 \text{ mg.kg}^{-1}$), Hg ($<0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), Mn (299 mg.kg^{-1}), Mo ($<4,00 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni ($11,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Pb ($<0,26 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sb ($<1,10 \text{ mg.kg}^{-1}$), Se ($<0,20 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sn ($<5,00 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ti (336 mg.kg^{-1}), Tl ($<2,30 \text{ mg.kg}^{-1}$), V ($37,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Zn ($63,8 \text{ mg.kg}^{-1}$), onde o As foi o elemento que apresentou concentrações mais elevadas em comparação com a Resolução CONAMA Nº 344/04. No estudo realizado para avaliar a distribuição das concentrações de metais em duas diferentes frações granulométricas ($<2,00 \text{ mm}$ e $<63 \mu\text{m}$), mostrou que na maioria dos casos a fração mais fina ($<63 \mu\text{m}$) incorpora mais metais que a fração total ($<2,00 \text{ mm}$) e a fração granulométrica mais adequada para determinação de metais em amostras de sedimentos para a maioria dos estudos ambientais é a fração $<2,00 \text{ mm}$. Para avaliar e comparar métodos de solubilização de amostras de sedimentos para determinação de metais por técnicas espectrométricas, três diferentes métodos foram utilizados, sendo dois com solubilização parcial da amostra de sedimento (U.S EPA 3051a, com HNO_3 e $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) e um terceiro com solubilização total (U.S EPA 3052, com $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$), os resultados mostraram que ambos os métodos da U.S EPA 3051a são estatisticamente equivalentes e a solubilização pelo método U.S EPA 3052 apresentou concentrações mais altas em relação aos valores obtidos na solubilização parcial para a maioria dos metais. Outro objetivo deste trabalho foi testar e avaliar duas técnicas para determinação de granulometria, com ao menos um método conservativo, mostrando que os dois métodos são estatisticamente equivalentes, porém o método conservativo não foi adequado para estimar a fração orgânica. No estudo para estimar e avaliar as concentrações de metais em ostras, mostrou que as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn e Se apresentaram-se abaixo dos níveis estabelecidos pela ANVISA, enquanto que para o Zn os valores estiveram acima do valor estabelecido pela ANVISA, mas em concordância com níveis encontrados em outros estudos ambientais.

ABSTRACT

In this work were established the background concentrations of metals in sediments of Estuarine System of Baixada Santista. The location of study area was the Canal de Bertioga which presented the following basal concentrations: Ag ($<1,00 \text{ mg.kg}^{-1}$), Al ($27.213 \text{ mg.kg}^{-1}$), As ($9,84 \text{ mg.kg}^{-1}$), B ($90,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ba ($26,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Be ($<0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cd ($<0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), Co ($6,70 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cr ($27,8 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($11,0 \text{ mg.kg}^{-1}$), Fe ($31.954 \text{ mg.kg}^{-1}$), Hg ($<0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), Mn (299 mg.kg^{-1}), Mo ($<4,00 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ni ($11,2 \text{ mg.kg}^{-1}$), Pb ($<0,26 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sb ($<1,10 \text{ mg.kg}^{-1}$), Se ($<0,20 \text{ mg.kg}^{-1}$), Sn ($<5,00 \text{ mg.kg}^{-1}$), Ti (336 mg.kg^{-1}), Tl ($<2,30 \text{ mg.kg}^{-1}$), V ($37,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) and Zn ($63,8 \text{ mg.kg}^{-1}$), where As was the element that presented high concentrations in comparison to Resolução CONAMA Nº 344/04. In the study to evaluate the distribution of metals concentrations in two different size fractions ($<2,00 \text{ mm}$ and $<63 \text{ }\mu\text{m}$), showed that in most of the cases that the finest fraction ($<63 \text{ }\mu\text{m}$) can incorporate much more metals than total fraction ($<2,00 \text{ mm}$) and the most adequate fraction for determination of metals in sediments samples in the majority of environmental studies is $<2,00 \text{ mm}$. In order to evaluate and compare methods of solubilization of sediments samples for determination of metals by spectrometry techniques were used three different methods, two for total-recoverable concentrations (U.S EPA 3051a, com HNO_3 e $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) and a third one for total-total concentrations (U.S EPA 3052, com $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$), the results showed that both U.S 3051a methods are statistically similar and U.S EPA 3052 method presented higher concentrations in relation to U.S 3051a method for the huge majority of metals. Another objective of this work was to test and evaluate two methods for determination of particle size with at least one method without destruction of organic matter called sieving and the results showed that sieving method wasn't adequate to estimate organic matter fraction ($<20 \text{ }\mu\text{m}$). In the study to estimate and evaluate metals concentrations in oyster tissue showed that As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn and Se presented values lower than the levels established by ANVISA while Zn presented higher values but in according to levels found in other environmental studies.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Pontos de ebulição de ácidos por aquecimento convencional	54
Tabela 2.	Pontos de ebulição de ácidos com aquecimento de microondas	59
Tabela 3.	Limites de detecção instrumental ($\mu\text{g.L}^{-1}$) comuns em espectroscopia atômica	71
Tabela 4.	Valores orientadores utilizados pelo Canadá para metais em sedimentos	80
Tabela 5.	Valores orientadores utilizados pela província de Ontário para metais em sedimentos	81
Tabela 6.	Valores orientadores utilizados pela província de Ontário para nutrientes em sedimentos	81
Tabela 7.	Valores orientadores utilizados pelos EUA para metais em sedimentos de estuários	82
Tabela 8.	Valores orientadores utilizados pelos EUA para eutrofização em águas de estuários	83
Tabela 9.	Valores orientadores utilizados pelos EUA para metais contaminantes em peixes e frutos do mar	83
Tabela 10.	Valores orientadores utilizados pela Austrália para metais para disposição de material em oceano	84
Tabela 11.	Classificação granulométrica recomendada pela Resolução CONAMA Nº 344/04	85
Tabela 12.	Valores orientadores de metais em material a ser dragado recomendados pela Resolução CONAMA Nº 344/04	86
Tabela 13.	Valores orientadores de nutrientes em material a ser dragado recomendados pela Resolução CONAMA Nº 344/04	86
Tabela 14.	Condições de preservação e acondicionamento recomendadas para amostras de sedimentos	91
Tabela 15.	Condições de preservação e acondicionamento recomendadas para amostras de águas	91
Tabela 16.	Condições de preservação e acondicionamento recomendadas para tecido biológico	92

Tabela 17. Descrição dos locais de coleta de amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).....	99
Tabela 18. Descrição dos locais de coleta de amostras de águas do Canal de Bertioga (SP).....	99
Tabela 19. Descrição dos locais de coleta de ostras do Canal de Bertioga (SP)	99
Tabela 20. Programa de aquecimento utilizado para digestão de ostras Liofilizadas	130
Tabela 21. Resultados para o material de referência de ostras – IEA para n = 3	148
Tabela 22. Resultados para o material de referência certificado de ostras – NIST 1566b para n = 3.....	148
Tabela 23. Resultados para o material de referência certificado de sedimento – WQB-3, solubilização total - U.S EPA 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) para n = 3	149
Tabela 24. Resultados para o material de referência certificado de sedimento – WQB-3, solubilização parcial – U.S EPA 3051a (HNO ₃) para n = 3.....	150
Tabela 25. Resultados para o material de referência certificado de sedimento – WQB-3, solubilização parcial - U.S EPA 3051a (HNO ₃ + HCl) para n = 3.....	150
Tabela 26. Resultados das amostras de sedimentos fortificadas – solubilização parcial – U.S EPA 3051a (HNO ₃) para n = 3.....	153
Tabela 27. Resultados das amostras de sedimentos fortificadas – solubilização parcial – U.S EPA 3051a (HNO ₃ + HCl) para n = 3.....	153
Tabela 28. Resultados para amostras de sedimentos solubilizadas com H ₂ SO ₄ para n = 3.....	154
Tabela 29. Comparação entre os métodos de solubilização parcial para amostras de sedimentos.....	155
Tabela 30. Concentrações (mg.kg ⁻¹ – base seca) basais de metais obtidas nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioga-SP.....	177
Tabela 31. Concentrações (base seca) de NKT e PT obtidas nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioga-SP	178

Tabela 32. Comparação entre os métodos de determinação granulométrica de amostras de sedimentos	183
Tabela 33. Dados de parâmetros preliminares obtidos em campo para amostras de sedimentos – Campanha 1 de agosto de 2004.....	186
Tabela 34. Dados de parâmetros preliminares obtidos em campo para amostras de sedimentos – Campanha 2 de fevereiro de 2006.....	186
Tabela 35. Concentrações (mg.kg^{-1} – base úmida) de metais em ostras do Canal de Bertioga (SP) - Campanha 1, agosto de 2004	188
Tabela 36. Concentrações (mg.kg^{-1} – base úmida) de metais em ostras do Canal de Bertioga (SP) - Campanha 2, fevereiro de 2006	188
Tabela 37. Concentrações de constituintes inorgânicos nas amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) para as duas Campanhas, agosto de 2004 e fevereiro de 2006	190
Tabela 38. Resultados de parâmetros físicos e preliminares nas amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) – Campanha 1, agosto de 2004.....	191
Tabela 39. Resultados de parâmetros físicos e preliminares nas amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) – Campanha 2, fevereiro de 2006 ..	191
Tabela 40. Médias ($n=3$) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método U.S EPA 3051a (HNO_3) - fração de sedimento $<2,00$ mm	204
Tabela 41. Médias ($n=3$) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método alternativo U.S EPA 3051a (HNO_3 - HCl) - fração $<2,00$ mm	205
Tabela 42. Médias ($n=3$) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método U.S EPA 3051a (HNO_3) - fração <63 μm	206
Tabela 43. Médias ($n=3$) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método U.S EPA 3052 (HNO_3 - HCl - HF) – fração de sedimento $<2,00$ mm	207
Tabela 44. Médias ($n=3$) das concentrações (mg.kg^{-1}) de nutrientes em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP)	208
Tabela 45. Médias ($n=2$) das concentrações (%) de carbono elementar em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP)	208
Tabela 46. Ponto 1 – método por peneiramento	209

Tabela 47. Ponto 1 – método por pipetagem.....	209
Tabela 48. Ponto 2 – método por peneiramento.....	209
Tabela 49. Ponto 2 – método por pipetagem.....	210
Tabela 50. Ponto 3 – método por peneiramento.....	210
Tabela 51. Ponto 3 – método por pipetagem.....	210
Tabela 52. Ponto 4 – método por peneiramento.....	211
Tabela 53. Ponto 4 – método por pipetagem.....	211
Tabela 54. Ponto 5 – método por peneiramento.....	211
Tabela 55. Ponto 5 – método por pipetagem.....	212
Tabela 56. Ponto 6 – método por peneiramento.....	212
Tabela 57. Ponto 6 – método por pipetagem.....	212
Tabela 58. Ponto 7 – método por peneiramento.....	213
Tabela 59. Ponto 7 – método por pipetagem.....	213
Tabela 60. Ponto 8 – método por peneiramento.....	213
Tabela 61. Ponto 8 – método por pipetagem.....	214
Tabela 62. Resumo dos valores de determinação granulométrica para fins de comparação de métodos.....	214
Tabela 63. Curvas analíticas utilizadas determinação de metais.....	216
Tabela 64. Limites de detecção de elementos determinados por espectroscopia atômica.....	217
Tabela 65. Limites de detecção para constituintes inorgânicos.....	218
Tabela 66. Curvas analíticas para determinação de constituintes inorgânicos.....	218

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Ilustração de aquecimento convencional e por microondas	58
Figura 2.	Esquema de ICP OES de uma tocha com vista radial (vertical).....	63
Figura 3.	Esquema de ICP OES de uma tocha com vista axial (horizontal).....	63
Figura 4.	Esquema de ET AAS de óptica sequencial.....	64
Figura 5.	Esquema de ET AAS de óptica simultânea	68
Figura 6.	Esquema de gerador de vapor – FIMS – 100 – Perkin Elmer Instruments, Estados Unidos.....	70
Figura 7.	Descrição de métodos de amostragem U.S.EPA, 2001	89
Figura 8.	Vista do Largo do Candinho em direção a Santos	94
Figura 9.	Área de exposição de sedimentos ao ar atmosférico.....	97
Figura 10.	Área de marinas ao longo do Canal de Bertioga-SP.....	98
Figura 11.	Mapa da região amostrada no Canal de Bertioga (Baixada Santista)..	100
Figura 12.	Draga tipo Van Veen.....	101
Figura 13.	Retirada do sedimento para bandeja de aço inoxidável de alta qualidade.....	102
Figura 14.	Acondicionamento de amostras de sedimentos em frascos de Polietileno.....	103
Figura 15.	Amostras mantidas sob gelo para transporte ao laboratório.....	104
Figura 16.	Batiscafo utilizado para coleta de amostras de água	105
Figura 17.	Amostras de ostras no Canal de Bertioga (SP).....	106
Figura 18.	Coleta de ostras no Canal de Bertioga (SP)	107
Figura 19.	Amostras de sedimentos úmidas (brutas) antes da secagem em estufa	109
Figura 20.	Secagem das amostras de sedimentos em estufa a 103-105 °C.....	110
Figura 21.	Maceramento e homogeneização de amostras de sedimentos em gal de ágata	111
Figura 22.	Peneiramento de amostras de sedimentos em malha de <63 µm	112
Figura 23.	Amostras de sedimentos secas e armazenadas em sacos de polietileno.....	113
Figura 24.	Amostra bruta durante a etapa de pesagem.....	114

Figura 25. Digestor de microondas da Marca CEM – Modelo 2100.....	117
Figura 26. Pesagem de amostras em balança analítica de precisão de $\pm 0,01$ g .	118
Figura 27. Resíduo após solubilização parcial da amostra de sedimento (método U.S EPA 3051a).....	119
Figura 28. Resíduo após solubilização total da amostra de sedimento (método U.S EPA 3052).....	120
Figura 29. Aspecto de amostras digeridas pelo método U.S EPA 3051a ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$)	121
Figura 30. Amostras digeridas pelo método U.S EPA 3051a (HNO_3) para determinação de boro	122
Figura 31. Material de referência certificado de sedimentos (WQB-3), Canadá ...	124
Figura 32. Digestão de amostras de sedimentos para determinação de NKT e PT	125
Figura 33. Reação completa de amostras de sedimentos digeridas para NKT e PT	126
Figura 34. Amostras de ostras congeladas no interior do frasco de polietileno	127
Figura 35. Amostras de ostras descongeladas no momento da análise	128
Figura 36. Amostras de ostras homogeneizadas em gral de ágata	129
Figura 37. Liofilização das amostras de ostras	130
Figura 38. Aspecto do extrato das amostras de ostras digeridas.....	131
Figura 39. Material de referência certificado de ostras (NIST - 1566b), Estados Unidos	132
Figura 40. Analisador de CHN, marca Perkin Elmer, modelo 2400A.....	135
Figura 41. ICP OES com vista radial, marca Spectro, modelo MODULA, Alemanha.....	136
Figura 42. ICP OES com vista axial, marca Spectro, modelo CIROS CCD, Alemanha	137
Figura 43. Forno de grafite simultâneo, marca Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000, Estados Unidos.	138
Figura 44. Sistema FIA para determinação de Hg, marca Perkin Elmer, modelo FIMS 100, Estados Unidos.....	139

Figura 45. Auto analisador (<i>auto-analyzer</i>), marca Skalar, San Plus System, Holanda.....	140
Figura 46. Liofilizador, modelo Apparatus, marca EC Apparatus Inc, Estados Unidos.....	142
Figura 47. Medidores de parâmetros de campo (E_H , pH, oxigênio dissolvido, condutividade).....	143
Figura 48. Purificador de água marca USF Elga [®] , modelo Maxima Ultra Pure Water, Inglaterra	144
Figura 49. Níveis de recuperação de metais no material de referência WQB-3 para os diferentes métodos de solubilização	152
Figura 50. Médias (n=3) das concentrações de alumínio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	156
Figura 51. Médias (n=3) das concentrações de bário nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	157
Figura 52. Médias (n=3) das concentrações de boro nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	157
Figura 53. Médias (n=3) das concentrações de cobalto nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	158
Figura 54. Médias (n=3) das concentrações de cobre nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	158
Figura 55. Média (n=3) das concentrações de crômio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	159
Figura 56. Médias (n=3) das concentrações de ferro nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	159

Figura 57. Médias (n=3) das concentrações de manganês nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	160
Figura 58. Médias (n=3) das concentrações de níquel nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	160
Figura 59. Médias (n=3) das concentrações de titânio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	161
Figura 60. Médias (n=3) das concentrações de vanádio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	161
Figura 61. Médias (n=3) das concentrações de zinco nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	162
Figura 62. Médias (n=3) das concentrações de alumínio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	164
Figura 63. Médias (n=3) das concentrações de arsênio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	164
Figura 64. Médias (n=3) das concentrações de bário nas amostras de Sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	165
Figura 65. Médias (n=3) das concentrações de boro nas amostras de Sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	165

Figura 66. Médias (n=3) das concentrações de cobalto nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl+ HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	166
Figura 67. Médias (n=3) das concentrações de crômio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	166
Figura 68. Médias (n=3) das concentrações de cobre nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl+ HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b)	167
Figura 69. Média (n=3) das concentrações de ferro nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b)	167
Figura 70. Média (n=3) das concentrações de manganês nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b)	168
Figura 71. Médias (n=3) das concentrações de níquel nas amostras de Sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl+ HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	168
Figura 72. Médias (n=3) das concentrações de titânio nas amostras de Sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	169
Figura 73. Médias (n=3) das concentrações de vanádio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b)	169

Figura 74. Médias (n=3) das concentrações de zinco nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO ₃) e método 3052 (HNO ₃ + HCl + HF) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	170
Figura 75. Dendograma de casos, pontos de coleta da campanha 1 (a) e 2 (b), referente à fração total (<2,00 mm) de sedimento	171
Figura 76. Dendograma de variáveis (concentrações de metais) referente à fração total (<2,00 mm) de sedimento.....	173
Figura 77. Médias das concentrações total e parcial de As nas amostras de sedimentos obtidas nas campanhas de agosto de 2004 e fevereiro de 2006	176
Figura 78. Médias (n=3) das concentrações de NKT nas amostras de sedimentos distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	179
Figura 79. Médias (n=3) das concentrações de PT nas amostras de sedimentos distribuídas nos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	180
Figura 80. Médias (n=2) das concentrações de carbono elementar nas amostras de sedimentos distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).....	182
Figura 81. Comparação de métodos realizada nas amostras da primeira campanha realizada no mês de agosto de 2004	184
Figura 82. Distribuição granulométrica realizada nas amostras das duas campanhas realizadas nos meses de agosto de 2004 e fevereiro de 2006	185
Figura 83. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Al	220
Figura 84. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Ba	220
Figura 85. Representação <i>boxplot</i> para o elemento B	221
Figura 86. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Cr.....	221
Figura 87. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Co	222
Figura 88. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Cu	222
Figura 89. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Fe	223
Figura 90. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Mn.....	223
Figura 91. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Ni	224
Figura 92. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Ti.....	224

Figura 93. Representação <i>boxplot</i> para o elemento V	225
Figura 94. Representação <i>boxplot</i> para o elemento Zn	225
Figura 95. Representação <i>boxplot</i> para a fração areia	226
Figura 96. Representação <i>boxplot</i> para a fração silte-argila	226

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

APHA: (*American Public Health Association*): Associação Americana de Saúde Pública – órgão que em conjunto com outras associações como AWWA & WEF publica o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

ATSDR: (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*): Agência para Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças.

AVS: (*Acid Volatile Sulfide*): Sulfeto Ácido Volátil .

C

CCD: (Charge Coupled Devices): Arranjo de detectores.

CCME: (*Canadian Council of Ministers of the Environment*): Conselho Canadense dos Ministérios do Meio Ambiente.

CV AAS: (*Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*): Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio.

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

D

DHE: (*Department of Environment and Heritage*): Departamento ambiental australiano.

E

E_H : Potencial redox.

ERL: (*Effect Range-Low*): Intervalos de Efeitos Baixos.

ERM: (*Effect Range-Median*): Intervalos de Efeitos Médios.

EPA: (*Environmental Protection Agency*): Agência de Proteção Ambiental.

ET AAS: (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*): Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica.

F

FAAS: (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*): Espectrometria de Absorção Atômica de Chama.

FDA: (*U.S Food and Drug Administration*): Agência de Controle de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos.

FIAS: (*Flow Injection Analysis System*): Sistema de Análise de Injeção em Fluxo.

G

GFAAS: (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*): Espectrometria de Absorção Atômica de Forno de Grafite.

GPS: (*Global Positioning System*): Sistema de posição global.

I

ICP OES: (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*): Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivo.

ICP MS: (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*): Espectrometria de Massa Acoplada ao Plasma Indutivo.

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

IQ/USP: Instituto de Química da USP (SP).

ISQG: (*Interim Sediment Quality Guidelines*): Valor Orientador de Qualidade de Sedimentos.

L

LD ou LoD: Limite de Detecção.

LQ ou LoQ: Limite de Quantificação.

LEL: (*Lowest Effect Level*): Níveis de Menores Efeitos Adversos à Biota.

M

MAIA-E: (Midle Antlantic Integrated Assesment – Estuary): Programa de Monitoramento e Avaliação Ambiental dos Estuários dos Estados Unidos.

MRC: Material de Referência Certificado.

MRC: Material de Referência Certificado.

N

NIST: (*National Institute Standard and Tecnology*): Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia.

NWRI: National Water Research Institute – Canadá.

NKT: Nitrogênio Kjeldahl Total.

O

O.D.: Oxigênio Dissolvido.

P

PEL: (*Probable Effect Level*): Níveis de Prováveis Efeitos Adversos à Biota.

PROCOP: Programa de Controle de Poluição do Governo do Estado de São Paulo

PT: Fósforo Total.

S

SEL: (*Severe Effect Level*): Níveis de Severos Efeitos Adversos à Biota.

SPSS: (*Statistical Package for the Social Science*): Pacote estatístico de ciências sociais.

SSD: (*Solid State Detector*): Detector de estado sólido.

SQG: (*Sediment Quality Guidelines*): Valores Orientadores de Qualidade de Sedimentos.

STPF: (*Stabilized Temperature Platform Furnace*): Temperatura Estabilizada da Plataforma do Forno de Grafite.

SW-846: (*Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods (SW-846) approved by the U.S.Environmental Protection Agency-EPA*): Métodos Analíticos Físicos e Químicos para Avaliação de Resíduos Sólidos aprovados pela EPA.

T

TEL: (*Thereshold Effect Level*): Concentração Limiar de Efeitos.

TOC: Carbono orgânico total.

U

U.S. EPA: (*United States Environmental Protection Agency*): Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

USP: Universidade de São Paulo.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

No Brasil, de um total de 25 regiões metropolitanas, 14 encontram-se em estuários que abrigam os principais pólos petroquímicos e sistemas portuários do país, responsáveis por significativas influências na degradação da qualidade dos ambientes aquáticos. Dentre esses ambientes, temos os sistemas estuarinos de Santos e São Vicente, inseridos na Região Metropolitana da Baixada Santista, Estado de São Paulo, que representam os grandes exemplos de degradação ambiental por poluição hídrica e atmosférica de origem industrial situados em ambientes costeiros. Na Baixada Santista que é uma região composta por 9 cidades, Santos, São Vicente, Bertioga, Cubatão, Guarujá, Itanhaém, Peruíbe, Praia Grande e Mongaguá, está situado o Porto de Santos, que é considerado o maior porto da América Latina. Nessa região, mais precisamente em Cubatão, concentra-se também o maior pólo industrial do Brasil. Nos últimos anos, a Baixada Santista vem passando por profundas modificações com influências marcantes nos aspectos econômicos e sociais, além das alterações na paisagem e qualidade ambiental. O quadro da ocupação econômica é de intensa urbanização, decorrente seja da industrialização, seja do sistema portuário ou turismo, incluindo nesse cenário a ação das intensas descargas de efluentes industriais, despejos domésticos, os quais têm acarretado profundas transformações no ecossistema. (CETESB, 1999).

A região estuarina da Baixada Santista tem 43% dos 231 km² da costa litorânea paulista formada por manguezais. Segundo relatório técnico da CETESB (2001), desses ambientes estuarinos, 44% (58 km²) dos manguezais apresentavam degradação, 16% (20 km²) foram aterrados para ocupação industrial e urbana e, apenas 40% (53 km²) apresentaram bom estado de conservação, a maioria situados na região de Bertioga.

Estudos mais recentes apontam que problemas de acumulação de poluentes persistem nos sedimentos dragados dos canais portuários (CETESB, 2001).

1.2 Levantamento de valores basais de concentração

O sedimento é um compartimento importante de um sistema aquático que funciona como *habitat* para muitas espécies. Os sedimentos têm importante papel no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, compostos orgânicos e nutrientes. A importância da proteção da qualidade aquática dos sedimentos é fundamental porque muitos organismos vivem no seu interior e na interface sedimento-água (SILVÉRIO, 2003).

Segundo Chapman e Anderson (2005), sedimento contaminado é um problema global e pode ser o maior impedimento para medidas de recuperação de ambientes aquáticos degradados. Para se diferenciar o conceito de contaminação e poluição nos sedimentos, pode-se dizer que a contaminação é definida como sendo uma condição na qual substâncias estão presentes onde normalmente não estariam ou quando ocorrem em concentrações acima dos níveis naturais. A poluição é definida como contaminação que resulta em efeitos biológicos adversos.

A obtenção dos valores naturais (basais) nos sedimentos é uma importante informação para estabelecer valores-guias, também chamados de valores orientadores. Muitas agências ambientais pelo mundo têm utilizado esses valores para definir níveis do grau de contaminação e toxicidade dos sedimentos para fins de monitoramento, avaliação da qualidade, e em muitos casos, para fins de dragagem e conseqüentemente os critérios de disposição desse material ou outra finalidade regulatória.

Geralmente, os valores orientadores são disponibilizados no formato de tabelas para facilitar a interpretação das relações entre as concentrações dos poluentes dos sedimentos e qualquer efeito adverso resultante da exposição a esses contaminantes.

O presente trabalho faz parte do projeto “Levantamento de Valores Basais no Sistema Estuarino de Santos e São Vicente”, patrocinado pelo PROCOP - Programa de Controle de Poluição do Governo do Estado de São Paulo e tem como objetivo

principal caracterizar os metais e seus níveis naturais (*background*) em termos de concentração nos sedimentos do sistema estuário de Santos e São Vicente.

O conhecimento dos valores basais é importante ferramenta para fornecer subsídios no gerenciamento ambiental e programas de monitoramento das regiões costeiras do Estado de São Paulo, estudos de conservação e proteção dos manguezais da região.

Os valores basais obtidos neste estudo podem ser aplicados na derivação de valores orientadores de sedimentos para fins regulatórios.

2. OBJETIVOS

2.1 Caracterização dos níveis basais de concentração de metais

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista (Canal de Bertioga) usando diferentes frações granulométricas e diferentes métodos de solubilização de amostras. Os metais selecionados para esta pesquisa são aqueles encontrados na Resolução CONAMA Nº 344/04: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Se. No entanto, para uma avaliação mais completa foram incluídos outros metais na análise de sedimentos como Ag, Al, B, Ba, Be, Co, Fe, Mn, Mo, Sb, Sn, Ti, Tl, V e Zn, outros constituintes inorgânicos como nitrogênio Kjeldahl e fósforo total, avaliação da qualidade da água na região amostrada e análise de ostras. E, a partir de dados analíticos dos valores basais, possibilitar a geração de valores orientadores para metais no material a ser dragado da Baixada Santista.

2.2 Testes de granulometria

Com as novas formas de avaliação de sedimentos do ponto de vista químico, biológico, ecotoxicológico e suas interdependências, conhecer a fração granulométrica mais fina que contém a fração da matéria orgânica passou a ter uma importância significativa nesse contexto visto que esta fração possui a maior representatividade dos resultados. Dentre as técnicas para determinação de granulometria, a mais comumente utilizada é do método por pipetagem. O método por pipetagem tem efeito destrutivo sobre a amostra, pois é utilizado um oxidante (peróxido de hidrogênio) no procedimento analítico, destruindo a fração orgânica contida na fração mais fina. Assim, o objetivo secundário deste trabalho foi selecionar e testar uma metodologia conservativa para determinação de granulometria em sedimentos e comparar com a metodologia destrutiva para verificar se o quanto as duas metodologias influenciam nos resultados e avaliar a aplicação nos estudos de sedimentos. A fração granulométrica de interesse que representa a matéria orgânica adotada para este trabalho foi $<20\ \mu\text{m}$.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Sistema estuarino

Segundo Campos e Jardim (2003), um estuário é a conexão entre o continente e o oceano, sendo caracterizado por uma região de mistura de águas salinas e águas de um rio, formando um ambiente aquático de distintas composições químicas. Esta definição cobre uma grande variedade de corpos d'água, incluindo baías, lagoas, canais, portos, lagoas, reentrâncias costeiras, entre outros.

Em muitos aspectos, os estuários estão dentre os ecossistemas aquáticos que mais sofrem mudanças. Profundidade e claridade da água, salinidade, tipo de sedimento e muitas outras propriedades físicas podem variar mesmo em curtas distâncias. Os estuários estão sempre sujeitos às variações devido às marés e, em menor grau às mudanças nas estações climáticas (U.S. EPA, 2002).

Com relação à salinidade, devido à diluição da água salgada nesses ambientes, existe uma grande variação na salinidade, variando, por conseguinte, a força iônica. Os metais apresentam aumento de sua disponibilidade com a diminuição da salinidade, associado ao efeito da salinidade na fisiologia dos organismos aquáticos. A disponibilidade de metais para biota marinha depende da forma química desses metais, por exemplo, o cobre e o cádmio que estão disponíveis para absorção dos organismos se estiverem presentes como íons. Na região oceânica, a salinidade varia em torno de 35, o que equivale a 35 g de sais por kg de solução, até virtualmente zero no interior do rio. Na zona de mistura de águas em estuários, o material coloidal é desestabilizado por ação do gradiente de íons, floccula e acaba precipitando, fenômeno esse que ocorre principalmente em salinidades oscilando de zero até 5 formando, assim, zona de alta turbidez. Por ação das marés e da vazão do rio, esse material particulado é ressuspenso num processo cíclico (CAMPOS; JARDIM, 2003).

Inserido dentro do sistema estuarino, o manguezal é considerado um ecossistema costeiro de transição entre os ambientes terrestre e marinho.

Esse ambiente também está sujeito ao regime das marés, dominado por espécies vegetais lenhosas típicas, adaptadas às flutuações de salinidade e a um sedimento predominantemente lodoso, com baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

Genericamente, os manguezais possuem uma grande riqueza biológica fazendo com que essas áreas sejam grandes reservas naturais para muitas espécies características desses ambientes como peixes, mariscos, ostras, cavalos marinhos, camarões, caracóis, sururus, tainhas, siris, conchas, lesmas e etc., (CETESB, 1999).

3.1.1 Bioacumulação de metais por organismos aquáticos

Em ambientes estuarinos, organismos como peixes, mexilhões e ostras, por exemplo, são espécies que vêm sendo muito utilizadas como bioindicadores de poluição, principalmente para monitoramento da poluição em ambientes costeiros. Esses organismos aquáticos têm a capacidade de bioconcentrar metais traços e compostos orgânicos na forma dissolvida, ou com matéria particulada em suspensão (CURTIUS *et al*, 2003).

3.1.2 Nitrogênio e fósforo

Os estuários estão entre os mais produtivos ecossistemas da Terra. Nesse importante compartimento ambiental, são encontrados nutrientes como nitrogênio e fósforo (N e P) que podem estar presentes nas formas orgânicas e inorgânicas. Esses compostos são ciclados no meio ambiente por meio de processos químico e biológico, também chamados de ciclos biogeoquímicos.

A grande fonte de reserva natural de nitrogênio vem do ar (80%). O nitrogênio é incorporado pelos vegetais por meio de bactérias fixadoras de nitrogênio. O nitrogênio é fundamental para a vida dos organismos vivos por ser integrante das moléculas de proteínas e conseqüentemente do protoplasma (substância líquida contida nas células vegetais ou animais).

As principais fontes antrópicas de compostos de nitrogênio são os esgotos sanitários que ao serem lançados em ambientes aquáticos, contribuem com nitrogênio amoniacal devido à hidrólise da uréia e nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas (CETESB, 2002). A oxidação do nitrogênio orgânico por microorganismos leva à formação de outras formas de nitrogênio, como por exemplo, a amônia.

A amônia é altamente solúvel em água onde é encontrada na forma não ionizada (NH_3) e na forma ionizada (NH_4^+). A extensão da ionização é dependente do pH, temperatura, e salinidade (em água do mar). Amônia em sedimentos e águas intersticiais é geralmente resultante da degradação microbiológica de matéria orgânica nitrogenada tal como aminoácidos. Concentrações de amônia em águas intersticiais são encontradas em média na ordem de 50 mg NH_3 - N/L. No entanto, em sedimentos contaminados a faixa de concentração pode variar de 50 - 200 mg NH_3 - N/L. Os efeitos tóxicos da amônia são geralmente considerados estar mais associados com a fração não ionizada do que com os componentes iônicos (NH_4^+ e NH_4SO_4^-) que co-existem em equilíbrio. Esse equilíbrio é altamente dependente do pH, temperatura, pressão, salinidade, e concentrações iônicas de amônia. A fração de amônia não-ionizada, considerada tóxica, pode ser calculada usando valores conhecidos de pH, pressão, salinidade e temperatura (U.S.EPA, 2001).

Os compostos de nitrogênio podem ser medidos como nitrogênio Kjeldahl Total (NKT). O NKT é um parâmetro indicado, de um modo geral, para amostras com alto teor de matéria orgânica. O NKT representa o somatório das frações de nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico.

A fração de nitrogênio orgânico é encontrada normalmente em moléculas de proteínas ou de aminoácidos. Num ambiente aquático onde há predominância de nitrogênio orgânico pode significar que ainda há matéria orgânica. Na presença de microorganismos e sob certas condições, poderá ocorrer o processo de desnitrificação. A matéria orgânica é decomposta e oxidada a espécies químicas de nitrogênio. A amônia (NH_3) é a forma mais reduzida, seguida do íon nitrito (NO_2^-) e do íon nitrato (NO_3^-). Em ambientes aeróbicos provavelmente encontra-se a forma mais oxidada (íons NO_3^-), enquanto que em ambientes anaeróbicos, existirão as formas reduzidas de nitrogênio como nitrogênio, N_2 , amônia, NH_3 e íons nitrito, NO_2^- .

O aporte excessivo de fósforo, na forma de íons fosfatos (PO_4^{3-}), comumente origina-se de fontes antrópicas como de esgotos domésticos que são ricos em polifosfatos presentes nos detergentes e áreas agrícolas, devido ao uso de fertilizantes à base de fosfatos (BAIRD, 2002).

O íon fosfato funciona como nutriente regulador (limitante) de crescimento de algas. Uma superfertilização levará a um grande desequilíbrio no meio aquático, onde a morte das algas seguida de sua decomposição acarreta depleção de oxigênio dissolvido e, por conseguinte a morte de muitas espécies de peixes. Além do odor e gosto desagradável das águas eutrofizadas, tem-se ainda o aspecto esverdeado do corpo d'água. Quando a concentração de oxigênio dissolvido é muito baixa, as bactérias anaeróbicas assumem o processo de decomposição, fazendo a redução, gerando alguns compostos reduzidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, metanotiol, entre outros (ROCHA *et al*, 2004).

Os sedimentos de estuários funcionam como verdadeiros reservatórios de nutrientes que regularmente recargam a coluna d'água, podendo ser o ponto de partida para o ciclo de crescimento de algas. Conhecer as concentrações de nutrientes em sedimentos pode também ser uma importante informação para não somente identificar um futuro impacto ambiental, mas inferir sobre o potencial de eutrofização daquele ambiente estuarino.

3.1.3 Salinidade

A salinidade é um termo que se refere à quantidade total de sais dissolvidos em água. A salinidade tem papel importante no comportamento de muitas substâncias, principalmente nas águas dos oceanos e estuários.

O ambiente estuarino é caracterizado por freqüentes flutuações na salinidade. Isso ocorre devido à presença de água doce nos estuários, tornando a água salobra, ou seja, menos salgada que a dos oceanos. Outros fatores contribuem para a variação de salinidade como o tamanho do rio (s), a estação (chuvas e estiagem) e as marés. A salinidade em oceanos varia em torno de 35 gramas de sal por quilo de água (35 g/kg).

O aumento da salinidade (cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos) aumenta a competição entre cátions e metais por sítios de complexações (ROCHA *et al*, 2004).

Freqüentemente, metais e nutrientes são liberados de diversas fontes e transportadas via rios e lagos para dentro dos estuários e ambientes marinhos. Além de aumentar a mobilidade, muitos metais que se encontram na forma dissolvida precipitam com o aumento da salinidade (MARQUEZ, 2001).

3.2 Sedimentos

De acordo com Baird (2002), os sedimentos são as camadas de partículas minerais e orgânicas com freqüência finamente granuladas, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos de água natural, como lagos, rios e oceanos.

Os sedimentos têm grande importância no transporte físico, geoacumulação e acumulação biológica de metais, de compostos orgânicos e nutrientes. Esse importante compartimento ambiental que compõe um ecossistema aquático que

funciona como fonte de nutrientes para muitas espécies que habitam o interior dos sedimentos ou que estão na interface sedimento-água (SILVÉRIO, 2003).

Nos últimos anos, os sedimentos têm sido objeto de preocupação com relação à sua qualidade, devido aos muitos lançamentos de carga poluidora proveniente de atividades antrópicas nos corpos d'água. Conseqüentemente, muitas substâncias inorgânicas e orgânicas são introduzidas nesse compartimento.

3.2.1 Incorporação de metais em sedimentos

No meio ambiente, os metais ocorrem em níveis traços e sub-traços, mas níveis elevados podem ocorrer em sedimentos que estão associados principalmente às atividades antrópicas. Os metais estão distribuídos nos sedimentos como íons solúveis, complexos inorgânicos e orgânicos solúveis, íons facilmente trocáveis, precipitados de hidróxidos de metais, precipitados oxihidróxidos mangânicos, com ferro coloidal, complexos orgânicos insolúveis, sulfetos insolúveis e formas residuais (U.S.EPA, 1996).

Nos sedimentos, a proporção dos minerais para matéria orgânica natural varia substancialmente em função do local. A matéria orgânica natural, em geral, apresenta valores de carbono orgânico total inferiores a 10% (m/m) em sedimentos (UNEP, 1995).

Os sedimentos têm grande importância ambiental, porque é o local onde se depositam muitos produtos químicos, especialmente metais pesados e compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e pesticidas, e a partir deles os produtos tóxicos podem ser transferidos para os organismos que habitam esse compartimento ambiental (BAIRD, 2002).

Os sedimentos de regiões portuárias, sedimentos de rios ou marinhos apresentam elevadas concentrações de contaminantes que se originam de fontes

antrópicas como: urbanas locais (ex. esgotos domésticos), atividades industriais e de atividades provenientes das embarcações e dragagens, entre outros.

A transferência de poluentes, como bioconcentração de íons metálicos por organismos, pode ocorrer por meio da transferência intermediária para a água intersticial, que é a água presente nos poros microscópicos existentes no interior do material que compõe o sedimento. Os íons metálicos estão em uma situação de equilíbrio entre a adsorção pelas partículas sólidas e a dissolução pela água intersticial. Por esta razão, a água intersticial é analisada com frequência para determinar os níveis de metais e conseqüentemente a provável contaminação dos sedimentos.

Segundo Baird (2002), os metais pesados são fixados nos sedimentos por três vias principais, adsorção, complexação e precipitação:

a) Fixação de metais por adsorção

Os metais em sedimentos são fixados por adsorção sobre as superfícies das partículas minerais como areia, silte e argila. De acordo com Mudroch e Macknight (1997), muitos estudos sobre a correlação de metais e o tamanho da partícula dos sedimentos, sugerem que usualmente partículas mais finas contêm concentrações mais elevadas de metais, e que a principal porção de metais está incorporada na fração de silte e argila (<63 μm). Um dos muitos métodos para investigar a significância da composição granulométrica para concentração de metais (ou outros contaminantes) em sedimentos baseia-se no isolamento individual de cada fração granulométrica e na determinação da concentração de metais em cada fração. No entanto, encontramos na literatura o uso de outras frações granulométricas, como 1000, 500, 250, 125 μm , para diversos propósitos. Portanto, comparações entre resultados de amostras analisadas em diferentes tamanhos de partículas podem ser questionáveis, já que a distribuição de metais será variável.

Dentre as várias classificações encontradas na literatura, as frações granulométricas minerais dos sedimentos podem ser:

- areia grossa: 1 mm ou 1000 μm de diâmetro;
- areia média: 0,50 mm ou 500 μm de diâmetro;
- areia fina: 0,25 mm ou 250 μm de diâmetro;
- areia muito fina: 0,125 mm ou 125 μm de diâmetro;
- silte grosso: 0,063 mm ou 63 μm de diâmetro;
- silte médio: 0,0156 mm ou 15,6 μm de diâmetro;
- silte muito fino: 0,039 mm ou 39 μm de diâmetro;
- argila: <0,002 mm ou <2 μm de diâmetro.

b) Fixação de metais por complexação

Segundo Salomons e Stigliani (1995), a retenção contaminantes em sedimentos está relacionada com o conteúdo de matéria orgânica, argila, ferro e manganês e com a quantidade de carbonatos na forma de sistemas tamponantes. Adicionalmente, a mobilidade de contaminantes é determinada por fatores como pH, condições redox e pela presença de agentes complexantes. Os complexantes podem ser ânions inorgânicos e matéria orgânica dissolvida.

No processo de complexação por matéria orgânica, a fixação de cátions de metais nos sedimentos ocorre devido à alta afinidade com os materiais húmicos das partículas orgânicas. Esse tipo de fixação se dá especialmente por meio da formação de complexos com os íons metálicos através dos grupos carboxílicos - COOH provenientes dos ácidos húmicos e fúlvicos. Assim, freqüentemente íons metálicos e muitas outras espécies químicas são adsorvidas nas superfícies de materiais particulados que se encontram em suspensão num corpo d'água. Por fim, esses materiais particulados decantam-se e acumulam-se sobre outros sedimentos representando um importante reservatório de poluentes. As camadas mais recentes de sedimentos podem novamente contaminar a coluna d'água por dessorção desses

contaminantes, uma vez que entre adsorção e dessorção estabelece-se um equilíbrio químico (BAIRD, 2002).

c) Fixação de metais por precipitação

Nas reações de precipitação, o mecanismo de fixação de metais em sedimentos ocorre principalmente na presença de sulfetos, carbonatos e fosfatos. No caso de diferentes sedimentos que tenham a mesma concentração total de íons de um metal pesado podem variar sua toxicidade para os organismos associada ao metal. Esse tipo de variação ocorre principalmente devido à presença de sulfetos nos sedimentos, os quais controlam a disponibilidade dos metais. Alguns metais pesados tóxicos, como o mercúrio, o cádmio e o chumbo, formam sulfetos insolúveis como HgS, CdS e PbS; sais insolúveis similares são formados por níquel e muitos outros metais (BAIRD, 2002).

3.2.2 Sulfeto ácido volátil (SAV) em sedimentos

O uso da determinação de sulfeto ácido volátil, SAV, mais conhecida como AVS (do inglês, *acid volatile sulfide*) juntamente com os metais bivalentes extraídos com ácido clorídrico a frio pode fornecer uma melhor compreensão da biodisponibilidade de metais em sedimentos anaeróbicos (anóxicos). A maioria dos metais bivalentes está associada aos íons sulfeto que por sua vez tem alta afinidade por esses metais. Esta afinidade resulta em formação de sulfetos metálicos insolúveis com grande redução da biodisponibilidade. As concentrações de AVS em sedimentos de água doce e marinho podem variar entre $<0,1$ e $>50 \mu\text{mol AVS.g}^{-1}$ (U.S EPA, 2001).

3.2.3 Potencial redox (E_H) de sedimentos

Numa região de manguezais, os sedimentos argilosos apresentam aspecto de lama. Nesses ambientes, é comum encontrar altas concentrações de sulfeto em sedimentos argilosos. Esses sedimentos em geral apresentam coloração escura causada principalmente por substâncias húmicas derivadas das plantas.

As medidas de E_H em sedimentos são feitas *in situ*, e são particularmente importantes para estudos de especiação de metais, liberação de outras espécies químicas e para estimar a extensão da contaminação do sedimento. Por exemplo, para valores de E_H inferiores a -100 mV, indicariam a provável presença de sulfeto. Alguns metais traços formam complexos insolúveis com sulfetos. Esses complexos de metais-sulfetos são formas químicas de metais consideradas como não biodisponíveis. Uma vez que íons metálicos livres são potencialmente tóxicos, é importante compreender as condições que controlam a dinâmica de formação dessas espécies de metais-sulfetos, tais como a granulometria, matéria orgânica, pH, E_H , entre outros (U.S.EPA, 2001).

Uma das formas de estabelecer se um sedimento apresenta características redutoras ou oxidantes, é fazer a medida do seu potencial redox (E_H), que é a medida de atividade dos elétrons. Os valores de E_H em milivolts (mV) são obtidos diretamente com o uso de medidores de E_H . Essa medida, sem dúvida, está relacionada com o pH e conteúdo de oxigênio.

As condições redutoras em sedimentos, principalmente em ambientes de manguezais, geralmente propiciam concentrações elevadas de sulfetos. Esta é uma importante informação, já que a presença de sulfetos forma complexos insolúveis com metais presentes em baixas concentrações, o que os torna não biodisponíveis. Vale ressaltar que alguns íons metálicos (ex. Cd^{2+} , Hg^{+2} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) têm sua disponibilidade também controlada por E_H e pH (U.S.EPA, 2001).

Segundo Salomons e Stigliani (1995), resumidamente, alguns valores de E_H em diferentes zonas de condições redox em sedimentos e solos podem ser preliminarmente interpretados da seguinte forma:

- zona oxidativa ($E_H = +300$ mV): valor associado à respiração aeróbica.
- zona de redução de nitrato e de Mn^{4+} (E_H entre +100 e +300 mV): valor associado à respiração anaeróbica facultativa;
- zona de redução de Fe^{3+} (E_H entre -100 e + 100 mV): valor associado à respiração anaeróbica facultativa;
- zona de redução de sulfato (E_H entre -200 e -100 mV);
- zona de formação de metano ($E_H < -200$ mV).

Há muitos trabalhos na literatura sobre o uso do E_H em estudos ambientais, como o trabalho realizado por Jun-jie *et al* (2003), sobre os efeitos de E_H na liberação de nitrogênio e fósforo em sedimentos. Nessa pesquisa foi mostrado que os níveis de concentração de NH_4^+ -N na água intersticial do sedimento tenderam a aumentar com as condições anaeróbicas e diminuir em condições aeróbicas. Para a espécie NO_3^- -N, a concentração aumentou em condições aeróbicas e diminuiu condições anaeróbicas. Para fósforo dissolvido PO_4^{3-} -P, a concentração de fósforo aumentou em condições anaeróbicas nas primeiras seis semanas de teste e diminuiu algumas semanas mais tarde. Isso implica que a liberação do fósforo dos sedimentos, para a área de estudo, depende principalmente das condições redox na interface sedimento; e que o mecanismo e liberação podem estar relacionados com a formação de Fe- P.

A medida de E_H é uma importante informação analítica, pois auxilia a caracterização dos ciclos biogeoquímicos que compreendem os processos de troca de matéria e energia entre os vários compartimentos ambientais como: solos, sedimentos, ambientes aquáticos, entre outros. Contudo, há inúmeros problemas associados com a exatidão e interpretação das medidas de E_H , particularmente em sedimentos marinhos. Portanto, uma considerável atenção deve ser observada no uso desse parâmetro.

3.2.4 pH de Sedimentos

O parâmetro pH em sedimento é considerado um fator simples e importante nos estudos de especiação e equilíbrios para muitas substâncias químicas como sulfetos, amônia, cianetos, metais, e todas aquelas que se ionizam sob influência do pH. Para a Agência Ambiental dos Estados Unidos - EPA (*Environmental Protection Agency*), a amônia em águas é um critério de qualidade, pois a fração não ionizável (NH_3) é dependente do pH, o que vale dizer que em pHs superiores a 8, poderá levar à liberação de NH_3 . Os estudos de especiação e biodisponibilidade de metais (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) são afetados pelo pH.

Segundo Rocha *et al* (2004), um dos métodos de remoção de metais em sedimentos contaminados ocorre pelo aumento de acidez da coluna d'água, em geral, devido ao aporte de despejos ácidos de fontes antrópicas e/ou chuvas ácidas. O decréscimo de pH pode promover a solubilização de carbonatos e hidróxidos, modificando o processo de dessorção de cátions metálicos complexados por matéria orgânica, devido à competição desses cátions com íons H^+ .

A medida de pH é comumente efetuada com o uso de medidor de pH previamente calibrado com soluções-tampão apropriadas. Para medir pH em sedimento, o eletrodo é inserido no sedimento e a medição é efetuada diretamente após um mínimo de 5 minutos, que é o tempo recomendado pela EPA para atingir o equilíbrio (U.S.EPA, 1996).

3.2.5 Carbono Orgânico Total (TOC)

O conteúdo de carbono orgânico total (TOC) de sedimentos é medido no material orgânico oxidável. TOC é a soma do carbono orgânico dissolvido (DOC), carbono orgânico do material particulado (POC) ou suspenso (SOC) e carbono coloidal. De acordo com a U.S EPA (2001), o TOC é um importante

parâmetro porque é o determinante principal da biodisponibilidade de orgânicos não-iônicos.

A biodisponibilidade de metais é também afetada pela quantidade de TOC presente em sedimentos. A agência ambiental dos Estados Unidos (EPA) estima a biodisponibilidade de uma espécie química em sedimentos, em função do contaminante sorvido (retido) no carbono orgânico e sua concentração presente na água intersticial, sob condições de equilíbrio U.S EPA (2001).

3.3 Metais

Os metais estão distribuídos nos mais diversos compartimentos, tais como solo, água, ar, sedimento, organismos vivos e nas mais variadas formas químicas e propriedades. Alguns presentes como elementos essenciais (micronutrientes), outros como contaminantes.

3.3.1 Alumínio

[CASRN: 7429-90-5]

O alumínio, símbolo Al (do latim *alumem* – referência ao sal duplo de sulfato de alumínio e potássio, conhecido como alúmem). A alumina (óxido de alumínio – Al_2O_3), já era usada por gregos e romanos na medicina. O metal alumínio foi isolado, em 1825, pela primeira vez, por Hans Christian Oersted. Seu único isótopo na natureza é o ^{27}Al (VAITSMAN *et al*, 2001).

O alumínio é considerado o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. Devido à sua reatividade, o alumínio não ocorre naturalmente no seu estado fundamental (Al^0), porém, é amplamente distribuído na crosta terrestre na forma combinada com o flúor, formando a criolita (Na_2AlF_6 – hexafluoraluminato de

sódio) em feldspatos, caulim, argilas e, de uma maneira mais geral, nos chamados aluminossilicatos.

Por possuir massa atômica baixa (26,981538 g/mol), o alumínio é usado nas linhas de transmissão (apesar de ter 60% da condutividade elétrica do cobre). As ligas de Al com Cu, Mg, Si, Mn, etc., são muito usadas na construção de navios, foguetes e aviões. É amplamente utilizado em utensílios de cozinha, na construção civil (esquadrias), embalagens longa vida, siderurgia, folhas de alumínio de uso alimentar e de outros produtos de uso no nosso cotidiano (VAITSMAN *et al*, 2001).

A distribuição e o transporte do alumínio no meio ambiente dependem da constituição química e das características do local específico.

A partição (fracionamento) do alumínio entre as fases sólida e líquida, por reações com moléculas de água e ânions resulta na formação de cloretos, fluoretos, nitratos, fosfatos e grupos funcionais com cargas negativas presentes no material húmico e argila.

Segundo Azevedo e Chasin (2003), em ambientes aquáticos, quando em pH superior a 5,5 ocorrem naturalmente compostos de alumínio predominantemente não dissolvidos, como a gipsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou como silicatos de alumínio. Na presença de altas quantidades de material orgânico como o ácido fúlvico, os quais se ligam ao alumínio, pode ocorrer aumento da concentração de alumínio na forma dissolvida em corpos d'água.

3.3.2 Antimônio **[CASRN: 7440-36-0]**

O antimônio é um metalóide, símbolo Sb (do grego *anti* + *monos*, ou seja, elemento nunca encontrado só). É conhecido desde os tempos antigos; os egípcios e gregos usavam o antimônio como cosméticos e utensílios, assim como remédio contra a melancolia. Seus 2 isótopos naturais são: ^{121}Sb e ^{123}Sb .

O antimônio não é encontrado com abundância na natureza. Suas fontes principais são os sulfetos, que ocorrem em pequenas quantidades combinadas com outros minérios, embora ainda que raro, pode ser encontrado como antimônio elementar. O antimônio é obtido na forma de Sb_2O_3 das poeiras de exaustão provenientes da calcinação de minérios de ZnS . A estibinita, Sb_2S_3 , é facilmente reduzida a Sb^0 (metálico) com carbono.

O antimônio é considerado um mau condutor de calor e eletricidade, possui características metálicas como brilho e eletropositividade.

O antimônio é usado em tecnologia de semicondutores para detectores infravermelhos, diodos e ligas, usado para aumentar a dureza e força mecânica do chumbo, baterias, armas, maçanetas, soldas, usado como camada protetora para inibir a corrosão, uso medicinal como tartarato de potássio e de antimonila, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, entre outros inúmeros usos. Sua inalação pode levar à alterações cardíacas, renais e hepáticas.

Estudos indicam que se conhece muito pouco sobre o destino do antimônio no meio ambiente. Quanto à sua mobilidade, o antimônio é altamente móvel nos solos, enquanto que se presente em águas (pela solubilização da estibinita), o antimônio é rapidamente adsorvido nos sedimentos. Muitos compostos de antimônio mostram pouca ou nenhuma tendência de se acumular na vida aquática.

Segundo o documento da U.S. Geological Survey (2005), globalmente, a concentração de antimônio é enriquecida em sedimentos argilosos ($1 - 2 \text{ mg.kg}^{-1}$), em argila xistosa ($0,8 - 1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) e faixas de $0,05 - 0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ para outros tipos de rochas sedimentares. As rochas ígneas podem conter antimônio que variam em até $1,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. Elevadas concentrações de antimônio têm sido associadas ao uso de fertilizantes, lodo de esgoto, fundição de ligas Zn-Pb e atividades de mineração.

3.3.3 Arsênio [CASRN: 7440-38-2]

O arsênio é um metalóide, símbolo As (do latim *arsenicum* – ouro, pigmento amarelo, em referência a um mineral desse elemento com esta cor; do grego *arsenikon*; do árabe *az-zernikh* – ouro pigmento; do persa *zerni-zar* – ouro). O arsênio foi descoberto por Albertus Magnus, em 1250. Somente um isótopo natural é conhecido: ^{75}As (VAITSMAN *et al*, 2001).

Historicamente, o arsênio é acompanhado de trágicos casos de envenenamento homicidas e suicidas. Provavelmente devido ao seu baixo custo, disponibilidade comercial, inodoro e sem gosto, além é claro, de sua alta eficiência tóxica. Dentre os inúmeros casos históricos, podemos citar a morte de Britannicus, causada pela mãe de Nero, Agripina, para que esse assumisse o poder em Roma, em 55 d.C. Em 1960, os cabelos de Napoleão Bonaparte foram analisados e a presença de arsênio foi confirmada. Segundo alguns autores, provavelmente a intoxicação de Napoleão por arsênio tenha sido causada pelo uso de medicamentos à base de arsênio e antimônio para tratar de sua dor crônica de estômago.

Muito embora os compostos de arsênio sejam altamente tóxicos, existem alguns deles que são usados como medicamentos na homeopatia. No entanto, em doses excessivas, como no caso de Napoleão Bonaparte, o arsênio também se acumula no fígado, rins, ossos e pele. Seus compostos alteram a pigmentação sanguínea, causam diarreia, perda de cabelos, faringite, etc. O arsênio é eliminado aos poucos pelo organismo pelo suor, urina e trato digestivo (VAITSMAN *et al*, 2001).

Naturalmente, o arsênio é encontrado na forma de sulfetos, sulfoarsenetos, óxidos e arseniatos (ex. realgar, ouropigmento, nicolita, esmaltita). O mais comum dos minerais é a arsenopirita (FeAsS). A oxidação do As a As_2O_3 é acompanhada por um odor de alho. O arsênio pode ser encontrado em minérios de ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre e antimônio. Na natureza existem mais de 200 espécies minerais cujo componente principal é o arsênio.

As principais fontes antrópicas de arsênio de contaminação do ar, da água e do solo são devidas às atividades de fundição de metais não-ferrosos, à produção de energia pela combustão de fósseis ou carvão, à produção e ao uso de agrotóxicos arseniais na preservação da madeira, fabricação de transistores, espelhos metálicos, esmaltes e tintas, em algumas ligas metálicas, chumbo de caça, etc. O arseneto de gálio (GaAs) converte eletricidade diretamente em luz coerente (laser).

O arsênio é encontrado naturalmente na água associado ao ambiente geoquímico como: sedimentos, depósitos vulcânicos, resíduos de mineração e outros. Há também possibilidade de contaminação do lençol freático no caso de lixiviação de rochas ricas em arsênio, como a pirita.

Normalmente, o arsênio se apresenta nas formas As (III) e As (V) em águas naturais. Sob condições anaeróbicas e redutoras, o As (III) como ácido arsenioso (H_3AsO_3) prevalecerá. Em condições mais oxidantes e mais ricas em oxigênio dissolvido, a forma de As (V) como H_2AsO_4^- e HAsO_2^{2-} irão predominar.

Águas de rios, lagos, mananciais, geralmente apresentam concentrações inferiores a $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, desde que não tenha ocorrido contaminação antrópica.

No Brasil existem vários estudos sobre a presença de arsênio em sedimentos contaminados por atividades de mineração como nos Estados do Amapá e particularmente no caso de Minas Gerais, na bacia do Rio das Velhas – onde a Mineração Morro Velho descarrega efluentes decorrentes do processamento do ouro que são fontes significativas de arsênio (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.4 Bário [CASRN: 7440-39-3]

O bário é um metal alcalino-terroso, símbolo Ba (do grego *barys* – pesado). O bário foi descoberto por Sir Humphrey Davy, em 1808. Seus isótopos naturais são: ^{130}Ba , ^{132}Ba , ^{134}Ba , ^{135}Ba , ^{136}Ba , ^{137}Ba e ^{138}Ba (VAITSMAN *et al*, 2001).

Na natureza apresenta-se com o estrôncio e o cálcio, em sulfatos (BaSO_4 – barita) e carbonatos (BaCO_3 – *witherita*). O bário possui brilho semelhante ao do chumbo, é muito reativo com água, álcool e ao ar.

Um dos usos mais comuns na medicina do bário é o chamado “contraste” de bário que contém BaSO_4 na sua formulação. O BaCO_3 é um poderoso raticida. Seus cloretos e nitratos são usados na manufatura de fogos de artifício, responsáveis pela coloração verde-amarelada. É usado na fabricação de velas para motor de automóveis e tubos de vácuo.

Muitos são os efeitos do bário provocados no homem, como retardo mental em crianças, perda de memória, tendência de amigdalites repetidas, formação de gânglios, envelhecimento precoce, degeneração das artérias, predisposição a aneurismas e derrames. A ingestão de aproximadamente 0,5 g de compostos de bário é fatal na maioria dos casos.

As fontes antrópicas de bário são as indústrias de fabricação de papel que usam o bário como pigmento branco, lâmpadas fluorescentes, tintas, borrachas, cerâmicas, entre outras.

O sulfato de bário em solos não apresenta muita mobilidade devido à formação de sais insolúveis em água e a inability do bário formar complexos com ácido fúlvico e ácido húmico.

O bário presente em material suspenso na forma solúvel pode ser transportado em corpos d'água como rios, estuários, porém, a distância vai depender das taxas de sedimentação e vazão.

Concentrações de bário em ambientes marinhos geralmente aumentam com a profundidade, sugerindo que o bário pode ser incorporado por organismos na zona eufótica e subseqüentemente sedimentado e liberado em águas mais profundas.

Segundo relatório técnico “*Concise International Chemical Assessment Document 33 - Barium and Barium Compounds 2005*” - em ambientes marinhos

contaminados com metais pesados (incluindo o bário), as concentrações medidas apresentaram $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$ em água e $131,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ no sedimento (CICAD, 2005).

3.3.5 Berílio [CASRN: 7440-41-7]

O berílio é um metal alcalino-terroso, símbolo Be (do grego *beryllos*, antigamente chamado de glucínio, do grego *glykys* – doce). Foi descoberto por Nicolas L. Vauquelin em 1797, no mineral berilo – $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$. Seu único isótopo natural é ^9Be (VAITSMAN *et al*, 2001).

O berílio na natureza ocorre na forma de berilo – $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{SiO}_3)_6$ – sendo esta a maior fonte do elemento. Algumas variedades desse mineral são preciosas como a água-marinha e a esmeralda. É um elemento leve, tem alto ponto de fusão, boa elasticidade, grande condutor térmico, não é ferromagnético e é altamente permeável aos raios-X.

Os compostos de berílio têm sido associados com lesões nos pulmões e ossos e são considerados cancerígenos aos animais de laboratório expostos a altos níveis durante longos períodos da vida, como ratos, por exemplo. Há uma evidência limitada de que o berílio presente na água de abastecimento público pode ser uma via de risco de câncer. A EPA (*Environmental Protection Agency*) recomenda como valor máximo permitido de $0,004 \text{ mg.L}^{-1}$ para águas de abastecimento.

As fontes antrópicas de berílio são as indústrias nucleares como fonte de nêutrons, fabricação de ligas de Cu-Be para uso em contatos elétricos, molas para relógios, eletrodos, interruptores, material usado na indústria aeroespacial (satélites e mísseis), tubos fosforescentes de televisores e em ligas de alta resistência à tração e à fadiga. Outro uso do berílio é de seu óxido, BeO , na manufatura de cerâmicas; o berílio é transparente às radiações microondas (VAITSMAN *et al*, 2001).

Há estudos que indicam que o berílio pode estar disponível em baixas concentrações para biota: mamíferos, pássaros, peixes, moluscos, crustáceos e em concentrações mais altas para plantas e algas.

Níveis de sedimentos medidos em Pontchartrain, Louisiana, foram de 0,05 – 0,5 mg.kg⁻¹ (base seca). Em outro estudo realizado no Rio Detroit - Estados Unidos, apresentou a concentração média de berílio na faixa 0,1 – 3,8 mg.kg⁻¹ (base seca).

Em estudo realizado por Irwin *et al* (1997), a concentração de berílio média encontrada em solos dos Estados Unidos foi mg.kg⁻¹. A concentração de berílio nos solos em geral é na faixa de 0,1 – 40 mg.kg⁻¹.

3.3.6 Boro

[CASRN: 7440-42-8]

O boro é um metalóide, símbolo B (do árabe *buraq* e do persa *borah*). Foi descoberto por Sir Humphrey Davy, em 1808, quando foi obtido por eletrólise de uma mistura que continha ácido bórico. No entanto, só foi classificado como elemento químico em 1824 por Berzelius. Seus isótopos naturais são: ¹⁰B e ¹¹B (VAITSMAN *et al*, 2001).

O boro é um elemento que ocorre na natureza em depósitos concentrados de bórax, Na₂B₄O₇ . 8H₂O. Os maiores depósitos de boro se encontram no deserto de Mojave (Califórnia, EUA) e no Vale da Morte (Utah, EUA).

O boro apresenta alguma capacidade de formar cadeias com o carbono. Na forma amorfa é usado em fogos de artifício (cor verde) e ignição de foguetes. O ácido bórico é um anti-séptico suave (água boricada).

O boro também é utilizado como micronutriente na agricultura, sendo seu valor normal em plantas variável de 10 – 100 mg.kg⁻¹, dependendo muito da espécie vegetal. É normalmente encontrado em baixas concentrações em vegetais verdes, frutas, amêndoas e grãos. O boro é essencial como nutriente para muitas espécies

de plantas, portanto, recomenda-se que os solos tenham concentrações de boro na faixa de $0,1 - 0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

A intoxicação por boro na forma de bórax pode causar medo de descer escadas, ladeiras ou rampas, salivação, náuseas, vômitos, cólicas, insuficiência renal com perda de albumina, sangue pela urina, etc. Intoxicação por ácido bórico causa diabetes, frio generalizado, eritema do tronco e membros superiores, edema ao redor dos olhos. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária pela RE nº 552, de 30/04/2001, proibiu a comercialização de ácido bórico, sob a alegação que em altas concentrações pode provocar problemas renais e morte (VAITSMAN *et al*, 2001).

As fontes antrópicas de boro são as fábricas de esmaltes para geladeiras, fogões, materiais esportivos como raquetes de tênis e cosméticos. O bórax é usado na fabricação de porcelanas esmaltadas, em revestimento de aço e ferro, tingimento de tecidos e na conservação de couros e peles. O boro é utilizado na fabricação de vidros borossilicatos (ex. *Pyrex*®).

Na atmosfera, o boro pode estar na forma de material particulado ou aerossóis de boratos, óxido de boro, organo-compostos e compostos de trihaletos de boro, entre outros.

Os boratos, relativamente solúveis, são liberados em baixas concentrações para as águas e sedimentos, devido à lixiviação de sais alcalinos pela chuva e outros tipos de intemperismo.

Em solos dos EUA, o valor basal médio de boro é de 26 mg.kg^{-1} e com a máxima concentração de 300 mg.kg^{-1} (VAITSMAN *et al*, 2001).

3.3.7 Cádmio **[CASRN: 7440-43-9]**

O cádmio, símbolo Cd (do latim *cadmia*, e do grego *kadmeia*, antigo nome para o carbono de zinco). O primeiro cristal de cádmio foi encontrado em 1810, tinha

mais de 1 cm de espessura e foi confundido com a esfarelita (ZnS). No entanto, foi oficialmente descoberto por Stromeyer, em 1817. Isótopos na natureza: ^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd e ^{116}Cd (VAITSMAN *et al*, 2001).

O cádmio é considerado um metal não-essencial e muito tóxico. Os sais de cádmio são tóxicos, podendo ser cancerígenos. O cádmio é extensamente distribuído pela crosta terrestre e apresenta concentração média de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Altas concentrações podem ser encontradas em rochas sedimentares e fosfatos marinhos que, freqüentemente, contêm em torno de 15 mg.kg^{-1} . É um metal encontrado como subproduto do processamento de zinco, cobre e do chumbo, por exemplo o cádmio é freqüentemente encontrado em altas concentrações nas áreas de mineração junto aos depósitos de zinco, cobre e chumbo. Em áreas distantes desses locais, os valores naturais de cádmio no solo variam de $0,1 - 0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O cádmio é utilizado em ligas de baixo ponto de fusão, nas ligas de grande resistência à fadiga, como material protetor depositado eletroliticamente em peças de automóveis, aviões, aparelhos de rádio e televisores, em amálgamas com mercúrio para fins odontológicos e como estabilizante de matérias plásticas. O fato do cádmio também aparecer nas baterias de Ni-Cd, tem levado alguns fabricantes a substituir seu uso por uma formulação de metais, Ni-hidreto, e nas barras de controle de fissão atômica, o cádmio está sendo substituído pelo háfnio. O succinato de cádmio é um fungicida. O sulfeto de cádmio (CdS) é um pigmento amarelo, ainda muito usado. O cádmio é um metal que forma com muita facilidade íons aminocomplexos $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e cianocomplexos $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ em solução aquosa (VAITSMAN *et al*, 2001).

Em sistemas aquáticos, a presença de cádmio deve-se a vários fatores como: intemperismo, erosão do solo e da camada de rocha viva, descargas atmosféricas diretas devido a operações industriais, vazamentos de aterros e locais contaminados e pelo uso de lodos e fertilizantes na agricultura. O cádmio presente em efluentes industriais que contaminam as águas pode ser rapidamente adsorvido ao material particulado. Os rios contaminados com cádmio podem também contaminar solos que utilizam essas águas como irrigação para fins agrícolas. Os solos podem ser

contaminados pelo lançamento de sedimentos provenientes de atividades de dragagem, ou ainda, inundações.

Nos sedimentos, o cádmio é incorporado por adsorção às superfícies minerais, aos óxidos hidratados e ao material orgânico. Nos sedimentos, o ácido húmico é responsável pela adsorção do metal que aumenta de acordo com o aumento do pH. Não obstante, a forma química como o cádmio se encontra nos sedimentos é de extrema importância para se determinar sua disponibilidade e remobilização. Sabe-se que o cádmio na forma de carbonatos, hidróxidos, coprecipitado com óxido de ferro hidratado, na forma de sulfetos, etc., é menos passível de ser mobilizado por ressuspensão dos sedimentos ou atividade biológica. Porém, se temos o cádmio associado às partículas de argila ou materiais orgânicos, torna-se muito mais fácil de ser bioacumulado ou mesmo liberado quando há distúrbios ambientais. O cádmio pode ser mobilizado no sedimento devido à modificação de pH, salinidade e potencial redox.

O cádmio se bioacumula em plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos. Via de regra, proporcionalmente, a concentração se eleva quanto maior for o nível trófico do organismo (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.8 Crômio

[CASRN: 7440-47-3]

O crômio, símbolo Cr (do latim *chroma* – cor), foi descoberto na Rússia em 1765 por P.S. Pallas, mas o elemento foi isolado somente em 1797 pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin, que tratou uma amostra de PbCrO_4 (crocoíta) com ácido clorídrico diluído. O crômio é um metal cinza-aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão. O crômio é o sétimo metal mais abundante na Terra como um todo. O metal não é encontrado livre na natureza, aparecendo na maioria das vezes como óxidos, basicamente como cromita, FeCr_2O_4 , e constitui-se com cerca de 0,012% da crosta terrestre. Na maioria dos solos, crômio é encontrado em baixas concentrações da ordem de 2 - 60 mg.kg^{-1} (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

O cromo é um metal que se apassiva com facilidade recobrindo-se de uma camada de óxido, Cr_2O_3 . Seus estados de oxidação mais comuns são: 2+, 3+, 6+. No entanto, as formas mais estáveis são o cromo trivalente e o cromo hexavalente. Os isótopos naturais são: ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr (VAITSMAN *et al*, 2001).

A principal via de introdução de cromo no organismo é a respiratória, mas a absorção desse contaminante dependerá do tamanho da partícula, da solubilidade e do número de oxidação, uma vez que o Cr (VI) atravessa com mais facilidade as membranas celulares, o mesmo não ocorre como o Cr (III). O cromo trivalente, Cr^{3+} , é considerado um oligoelemento, pois precisamos de quantidades muito pequenas por dia para suprimos nossa necessidade, sua falta absoluta favorece o diabetes, pois o cromo além de necessário para assimilação dos açúcares dos alimentos, está relacionado com a ocorrência de infarto. Por outro lado, o cromo hexavalente, Cr^{6+} , é cancerígeno ao ser humano. Formas químicas como cromatos e dicromatos estão presentes em misturas sulfocromicas, muito usadas para limpeza de materiais de laboratório, embora notadamente esta prática tenha sido diminuída ultimamente devido a um maior rigor das leis ambientais e órgãos de fiscalização. O cromo é um exemplo de elemento que dependendo de seu estado de oxidação, pode ser benéfico ou maléfico.

Quase todo o Cr^{6+} existente no meio ambiente provém de atividades humanas. O cromo é usado em ligas de aço inox (ferrosas e não-ferrosas), cromeações (galvanoplastias), curtumes, pigmentos, preservativos de madeira, sínteses orgânicas, em catálises, alguns tipos de fertilizantes, etc.

Os compostos de cromo não são voláteis, desse modo seu transporte da água para atmosfera está descartado, exceto em raríssimos casos de neblina de águas marinhas.

Efluentes industriais contendo cromo são levados para corpos d'água, como rios, lagos, estuários, etc. Uma vez disponibilizado na água, o cromo deposita-se nos sedimentos. Uma pequena porção pode estar presente na água em formas solúvel (Cr^{6+} e complexos de Cr^{3+}) e insolúvel. No entanto, na literatura está evidenciado que sedimentos que contêm matéria orgânica demonstram que a redução de Cr^{6+} para Cr^{3+} é lenta, e, vai depender de outras condições como o tipo e

quantidade de matéria orgânica presente e das condições de oxi-redução da água. Em contrapartida, em ambientes aquosos com altas concentrações de matéria orgânica, o Cr^{6+} pode ser reduzido mais rapidamente a Cr^{3+} , principalmente na presença de íons sulfeto e Fe^{2+} , em condições anaeróbias. No entanto, é importante ressaltar que a literatura mostra que a oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} pelo oxigênio dissolvido em águas naturais é praticamente inexistente.

O cromo é um metal que se bioacumula em plantas, peixes, camarões, ostras, etc. As ostras são utilizadas para monitorar ambientes marinhos e estuarinos devido à sua alta capacidade de concentrar metais. Nesse caso, fica evidenciado que níveis elevados de cromo presentes na coluna d'água, podem ser bioacumulados por crustáceos e moluscos, daí a preocupação quanto à sua ingestão, pois podem provocar efeitos nocivos à saúde de quem os consome (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.9 Cobre

[CASRN: 7440-50-8]

O cobre, símbolo Cu (do latim *cuprum* – da ilha de Chipre), foi descoberto cerca de 9500 a.C., no atual Iraque. A ilha de Chipre no Mediterrâneo foi a maior fonte de cobre do mundo antigo. O cobre é um metal precursor da era dos metais que teve início cerca de 12 mil anos atrás. Desde épocas remotas, o homem utiliza o cobre sob forma pura ou combinada com outros metais (cobre-estanho, idade do bronze – 2000 a 750 a.C. – Europa Central). Na era do bronze, houve certo avanço tecnológico, pois as espadas e facas tornaram-se mais finas e elegantes, assim como as lâminas de barbear (VAITSMAN *et al*, 2001).

O cobre é metal marrom avermelhado e nobre como o ouro e a prata. Apresenta quatro estados de oxidação: Cu^0 (metálico), Cu^+ (íon cuproso), Cu^{2+} (íon cúprico) e o menos comum, Cu^{3+} (íon trivalente). Seus isótopos naturais são: ^{63}Cu e ^{65}Cu .

O cobre possui elevada condutividade térmica e elétrica, baixa corrosividade, habilidade de amalgamar, daí seu amplo uso pelo homem na indústria elétrica, linhas de transmissão, enrolamento de motores, como veneno agrícola, algicida, odontologia, entre outras inúmeras aplicações.

Na natureza o cobre pode estar presente como sulfeto, arsenito, cloreto, carbonato e na forma elementar. Na crosta terrestre, o cobre apresenta abundância natural de cerca de 60 mg.kg^{-1} . Dentre os minérios podemos citar: Cu_2O (cuprita), CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (malaquita), CuFeS_2 (calcopirita), Cu_2S (bornita), entre outros.

O ser humano adulto possui de 100 – 150 mg de cobre em seu organismo, com concentração maior nos músculos, ossos e fígado. O cobre atua como auxiliar na síntese da hemoglobina (absorção de ferro) e no metabolismo do colágeno, entre outras funções. O cobre é um oligoelemento de nossa dieta, sendo que a necessidade diária de cobre é de 1,5 – 2,0 mg. As fontes alimentícias que podemos encontrar cobre são: a soja, castanha-do-pará, fígado, mexilhões, ostras, entre outros.

A carência de cobre pode levar o ser humano à redução da absorção de ferro, aumentando a possibilidade de enfraquecimento dos ossos, lesões cardíacas, anemias, infertilidades. No entanto, o excesso de cobre pode provocar hipertensão, depressão, esquizofrenia, convulsões, aumento de colesterol e necrose do fígado, por exemplo, na doença de Wilson (VAITSMAN *et al*, 2001).

A biodisponibilidade do cobre em sistemas aquáticos é influenciada por muitos processos como a complexação a ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção a óxidos metálicos, argila e material particulado em suspensão e principalmente na troca entre sedimento e água. Em ambientes aquáticos, como os de estuários, o cobre aparece na forma solúvel como Cu^{2+} e $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$. A concentração de cobre solúvel depende do pH, do potencial redox da água, de cátions competidores como Ca^{2+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} e de alguns ânions que formam compostos cúpricos insolúveis tais como OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} e CO_3^{2-} . Em ambientes com baixo teor de oxigênio, pode formar sulfeto de cobre-II, CuS_2 , e depositar-se nos sedimentos. Isso mostra que, a biodisponibilidade de cobre é muito influenciada pela presença dos íons sulfetos, muito comuns em águas doces e salinas. O sulfeto ácido volátil (AVS) é um

parâmetro importante para o controle da toxicidade de vários metais, dentre eles o cobre.

Tem sido reportado na literatura que as concentrações de cobre nas águas superficiais variam de 0,5 – 1000 mg.L⁻¹ e na água do mar de 1 – 5 µg.L⁻¹. A presença elevada de cobre pode eliminar espécies aquáticas como dáfneas e lesmas, importantes fontes de alimento para os peixes.

A bioacumulação do cobre é definida com a rede de absorção de cobre pelos microorganismos, plantas, peixes, mexilhões, ostras, etc., a partir de seu entorno (água, sedimento, solo e dieta). Em muitos estudos ambientais de biomonitoramento, peixes e principalmente as ostras, que são moluscos filtradores da água, são muitas vezes usados para estimar a concentração de metais (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.10 Chumbo

[CASRN: 7439-92-1]

O chumbo, símbolo Pb (do latim *plumbum*, prata líquida), é um metal conhecido desde os tempos antigos. Durante o Império Romano, estima-se que entre 80 – 100 mil toneladas métricas por ano de chumbo tenham sido requeridas. O chumbo era usado pelos romanos para construção de aquedutos, na manufatura de utensílios de cozinha e taças. O uso do óxido de chumbo no vinho para corrigir a acidez, era uma prática muito comum naquela época e por dar um caráter adocicado à bebida. Esse costume romano acabou sendo a causa de muitas epidemias de intoxicação de chumbo no continente europeu. Outro acontecimento histórico que contribuiu para o aumento de chumbo no meio ambiente, foi a Revolução Industrial, que certamente trouxe uma acentuação sem precedentes na intensidade das emissões de chumbo e outros compostos metálicos. Diz a história, que o famoso pintor holandês Van Gogh, morreu intoxicado pelo chumbo contido nas suas tintas (VAITSMAN *et al*, 2001).

O chumbo é encontrado de forma relativamente abundante na crosta terrestre, da ordem de 10 – 20 mg.kg⁻¹. Ocorre na maioria das vezes na natureza como sulfeto de chumbo (PbS – galena), sulfato de chumbo (PbSO₄ – anglesita) e carbonato de chumbo (PbCO₃ – cerussita). Dentre suas características, trata-se de um metal mole e maleável, mal condutor de eletricidade, é pirofórico quando finamente dividido (pó). Dentre os muitos usos, por ser resistente à corrosão, é muito usado para recipientes de ácido sulfúrico, fabricação de condutores de gases, produção de ligas metálicas antifricção, fabricação de baterias, tintas (zarcão), secante para tintas, produtos para escurecer cabelos, como absorvedor de ruídos e amplamente usado na blindagem protetora de usinas nucleares e de equipamentos que liberem radiação como as máquinas de raios-X. Seus isótopos naturais são ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, e ²⁰⁸Pb.

Os sais de chumbo são considerados venenosos e acumulativos, e a doença associada chama-se saturnismo. A intoxicação por chumbo manifesta-se de várias maneiras como convulsões, náuseas, vômitos, paralisia, psicose, anemia, afetando a medula óssea, esqueleto, distúrbios no sistema nervoso central, sendo a inibição da produção de hemoglobina um dos efeitos mais rápidos (VAITSMAN *et al*, 2001).

O chumbo é liberado na água dos lagos, rios, oceanos, estuários, etc., proveniente das emissões atmosféricas, lixiviação do solo, algumas fontes naturais ou como na maioria das vezes, o chumbo é oriundo de fontes antrópicas. O metal se divide rapidamente entre o sedimento e a fase aquosa, dependendo do pH da água, dos sais nela dissolvidos e presença de agentes complexantes orgânicos. Estudos apontam que em pH >5,4 a solubilidade do chumbo é de cerca de 30 µg.L⁻¹ em águas duras (altas concentrações de íons Ca²⁺ e Mg²⁺) e de cerca de 500 µg.L⁻¹ em águas moles (baixas concentrações de íons Ca²⁺ e Mg²⁺). Outros ânions podem limitar a concentração de chumbo como sulfatos e carbonatos. Em solos com pH entre 6 – 8, o chumbo pode formar complexos orgânicos insolúveis, por outro lado em pH entre 4 – 6, os complexos de chumbo tornam-se solúveis e sofrem lixiviação ou podem ser absorvidos por plantas. Como o movimento de chumbo do solo para as águas é lento em condições naturais, o aumento excessivo da acidez pode aumentar a sua mobilidade.

Em relação à bioacumulação, a toxicidade do chumbo é positivamente aumentada se estiver presente na forma iônica. Assim como a maioria dos metais pesados, a toxicidade do sal inorgânico de chumbo é muito dependente das condições ambientais, como dureza da água, pH e salinidade, conteúdo de ácido húmico, etc. Em crustáceos, as concentrações de chumbo são altas em conchas ricas em cálcio quando comparadas com os tecidos moles (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.11 Cobalto

[CASRN: 7440-48-4]

O cobalto, símbolo Co (do alemão *kobald* – um duende de minas, espírito mau, provavelmente devido ao CoAs_2 nativo que foi chamado pelos mineiros alemães de Harz). Oficialmente o cobalto foi descoberto em 1735 por George Brandt. O único isótopo natural do cobalto é o ^{59}Co (VAITSMAN *et al*, 2001).

Os minérios de cobalto economicamente importantes são a cobaltita, CoAsS , a esmaltita, CoAs_2 , e a lineíta, Co_3S_4 . O cobalto é obtido como subproduto dos processos de extração dos outros metais.

A intoxicação por cobalto pode causar dores abdominais, vômitos, náuseas, alterações na tireóide e no pâncreas, lesões cardíacas e distúrbios circulatórios. Se entrar em contato com a pele, o cobalto pode provocar irritações. O mesmo ocorre se for inalado. Há fortes indícios de que o cobalto seja cancerígeno. Por outro lado, a falta de cobalto pode causar anemia, falta de apetite, parada do crescimento, irritabilidade e falta de concentração. Nos alimentos pode ser encontrados na carne, rim, fígado, leite, alface, beterraba, espinafre, batata doce e também em ostras e mexilhões. A dose necessária diária de cobalto é estimada de 0,5 – 1,4 mg.

As fontes antrópicas de cobalto são: a fabricação de imãs, instrumentos e ferramentas de alta velocidade e de serviço pesado, em ligas de corte, no aço inoxidável, na eletrodeposição de metais. O cobalto radiativo ^{60}Co é útil para

radioterapia e como traçador. O sulfato de cobalto é usado como estabilizante de espuma (VAITSMAN *et al*, 2001).

O cobalto não pode ser destruído uma vez que tenha entrado no meio ambiente. Nos sedimentos e nos solos, o cobalto está associado às partículas sólidas de solos e sedimentos por adsorção ou ainda nas águas dos sedimentos. A mobilidade do cobalto só irá ocorrer em meio ácido.

O estado de oxidação mais comum é Co (II) em águas, solos e sedimentos. Já o Co (III) é um forte agente oxidante e não termicamente estável, sendo decomposto sob condições comuns de pH e E_H em muitas águas naturais. No entanto, a presença de certos complexantes orgânicos como EDTA e NH_3 podem estabilizar o Co (III) (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.12 Estanho

[CASRN: 7440-31-5]

O estanho é um metal de símbolo Sn (do latim *stannum*). Seus isótopos naturais são dez: ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn e ^{124}Sn . O estanho foi minerado na Cornualha, Inglaterra desde o tempo dos romanos até o presente século. O único mineral importante do estanho é a cassiterita, SnO_2 . O Brasil é um importante produtor de estanho (região Norte) que compõe somente 0,001% da crosta terrestre (VAITSMAN *et al*, 2001).

O estanho é um elemento extremamente tóxico. O estanho na forma de SnO_2 por ser muito insolúvel é praticamente inócuo à saúde humana. Em alimentos enlatados, deve-se estar atento às condições das latas, uma vez que latas amassadas podem ter sua proteção rompida e o estanho pode se transferir ao alimento.

As fontes antrópicas de estanho são provenientes da fabricação de vidros foscos, papéis laminados, bijuterias, em amálgamas dentários, peças de decoração, ligas Sn-Nb como supercondutora, fungicida, folha de flandres e inseticidas. O

estanho se combina com carbono para formar compostos de organo-estanho. Esses compostos são usados na fabricação de plásticos, embalagens para comida, canos plásticos e, principalmente em tintas à base de organo-estanho que são utilizadas em embarcações. Em geral, as formas orgânicas de estanho não ocorrem livremente na natureza, estas são produzidas pelo homem (antrópicas). Algumas formas orgânicas podem ser degradadas por bactérias e por exposição à luz do sol e convertidas para formas inorgânicas de estanho. As formas orgânicas e inorgânicas podem estar presentes na água e ao longo do tempo se depositam nos sedimentos permanecendo sem sofrer mudanças por anos. Os organo-estanhos podem ainda ser bioacumulados nos tecidos de animais aquáticos que vivem em ambientes contaminados por esses compostos (ATSDR, 2003).

3.3.13 Ferro

[CASRN: 7439-89-6]

O ferro é um metal de símbolo Fe (do latim *ferrum* – enquanto que a palavra inglesa *iron* tem origem no escandinavo *iarn*). O ferro é um elemento conhecido desde os tempos pré-históricos que se segue até à Idade do Bronze e desta se distingue tecnologicamente pelo uso do ferro. O uso do ferro foi se difundindo desde a Ásia Menor, entre 1500 e 1200 a.C., espalhando-se da Líbia ao Afeganistão, atingindo países árabes até chegar a Europa. O ferro foi lentamente substituindo o bronze. Durante as Cruzadas, o ferro era chamado de metal santo (*holy metal*) porque era usado para fabricar as espadas. Na América o uso do ferro foi introduzido pelos europeus. Do ferro são conhecidos quatro isótopos naturais: ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe e ^{58}Fe (VAITSMAN *et al*, 2001).

O ferro é o quarto elemento químico mais abundante do planeta depois do oxigênio, silício e alumínio. O ferro compõe cerca de 30% da massa total do planeta. Uma pequena parte do ferro ocorre na forma elementar (Fe^0), mas a maior parte de ferro ocorre na forma combinada com o oxigênio, silício e enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. As formas químicas principais do

ferro na crosta terrestre são: a hematita, chamada de minério de ferro vermelho (Fe_2O_3), magnetita ou minério de ferro magnético (Fe_3O_4), siderita ou minério de ferro espático (FeCO_3) e na forma de piritita (FeS_2), além de outras formas minerais. Essas formas minerais se apresentam na maioria das vezes contaminadas com silicatos complexos de ferro. Os óxidos minerais de ferro (III) são coloridos, variando entre amarelo, marrom e vermelho, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Misturas de ferro (II) e ferro (III) podem resultar em compostos de tonalidade negra.

Os compostos de ferro e o próprio ferro não são considerados tóxicos, no entanto, é recomendável utilizar equipamentos comuns de proteção individual. No entanto, somente em doses altíssimas pode trazer consequências como diarreias, vômitos de cor castanha, dores abdominais, palidez ou cianose, cansaço, sonolência e colapso cardiovascular. O excesso de ferro pode causar fibrose generalizada de órgãos internos, pigmentação bronzada da pele, diabetes e fibrose pancreática.

O ferro é considerado essencial à vida vegetal e animal, sendo o núcleo central da hemoglobina (na forma de Fe^{2+}). O corpo humano contém cerca de 5 g do elemento, com 20% de ferratina que é a proteína de reserva (fígado, baço e medula), a hemoglobina tem cerca de 70%, a mioglobina tem 5% e os restantes 5% acham-se distribuídos pelo corpo. Para os humanos, a quantidade necessária de ferro é estimada de 5 a 15 ppm. Em quantidades adequadas, os sais de ferro (II) são recomendados pelos médicos para combate à anemia, cansaço, dores ósseas e nanismo. O ferro pode ser encontrado em vários alimentos como o leite, carnes em geral, gema do ovo, feijão, fígado, germe de trigo, algas marinhas, verduras, levedo, melado, entre outros.

As fontes antrópicas de ferro são inúmeras como as indústrias de aço, ligas em geral, soldas, magnéticos, transformadores elétricos, catálise de amônia, fabricação de máquinas, trilhos, atividades de mineração entre outras. Outra forma de adicionar ferro ao meio ambiente é o uso de lodo de esgoto, disposição de resíduos sólidos sobre superfícies e o uso excessivo de fertilizantes.

Na água, a maior parte do ferro ocorre na forma complexada ou como íons Fe^{2+} (ferroso) se a água estiver pobre de oxigênio dissolvido. Em condições de

aerobiose, os íons ferrosos são rapidamente oxidados a íons férricos que por sua vez, formam hidróxidos de ferro insolúveis na água. A objeção de ferro no sistema de distribuição de água é devido às alterações que provoca na cor, gosto e odor da água e não por razões de saúde propriamente dita.

O ferro no solo pode se apresentar nas formas solúveis, ligados a minerais do solo, na forma de precipitado, na biomassa ou ainda complexado com a matéria orgânica. O ferro muitas vezes aparece associado com manganês. Solos argilosos tendem a reduzir a mobilidade de disponibilidade de ferro e da maioria dos metais para os vegetais. A degradação de plantas, organismos e tecidos animais produzem substâncias húmicas. Essas substâncias no meio ambiente participam do ciclo do N e P. As substâncias húmicas podem formar complexos solúveis com o ferro e demais metais, tornando-os mais disponíveis.

O ferro nos sedimentos encontra-se complexado, principalmente às substâncias húmicas que contêm grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e que são capazes de reduzir íons metálicos disponibilizando-os por aumentar sua solubilidade (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.14 Manganês

[CASRN: 7439-96-5]

O manganês é um metal de símbolo Mn (do latim *magnes* – magneto -, devido às propriedades magnéticas do óxido de manganês, MnO_2 - pirolusita). O manganês foi isolado por Scheele, em 1774, e é um elemento presente em abundância na crosta terrestre. O manganês é utilizado desde a Antiguidade, quando os romanos fabricavam vidro de óxido de manganês. Apenas um isótopo é natural: ^{55}Mn (VAITSMAN *et al*, 2001).

O manganês é o 11º elemento mais abundante da crosta terrestre e ocorre naturalmente em vários tipos de rochas. As formas químicas na natureza são na forma de óxidos, silicatos e carbonatos. A pirolusita (MnO_2) é o principal minério

usado na obtenção do metal. Outras formas abundantes são a manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e hausmanita (Mn_3O_4), sulfeto, carbonato e silicato de manganês.

As fontes antrópicas de manganês incluem as indústrias de cerâmica, vidros, fertilizantes agrícolas, elétrica, pilhas, produção de aço, porcelanas. Alguns de seus compostos como o permanganato de potássio (KMnO_4) é um pó oxidante e utilizado como desinfetante, agente antialgas, agente de limpeza e conservante de folhas e frutas frescas.

O pó de manganês causa inflamações pulmonares, principalmente para aqueles que trabalham em minerações. Existe relação positiva entre o excesso de manganês no organismo e a Síndrome de *Parkinson*, bem como psicoses, insônias e perda da pressão facial. A intoxicação por manganês pode causar efeitos neurológicos e, conseqüentemente, a falta de coordenação motora (VAITSMAN *et al*, 2001).

O manganês é um elemento essencial à vida animal; parece ser importante na assimilação da vitamina B₁. O manganês tem participação na formação do feto, crescimento, bom funcionamento do sistema nervoso e constituinte de sistemas enzimáticos essenciais. Nos alimentos, o manganês é encontrado em nozes, castanhas, aveia integral, espinafre e nas ervilhas. A necessidade diária de manganês é estimada de 4 – 20 mg.

O manganês na água é derivado de solos e rochas. Na água, o manganês encontra-se na forma bivalente (Mn^{2+}), que está associado aos carbonatos que têm solubilidade baixa. Isto pode ser controlado pela presença de óxidos de Mn e o metal pode ser convertido para outros estados de oxidação.

Em águas muito profundas, onde há insuficiência de oxigênio dissolvido, com prevalência ambiente redutor, poderá haver redução de Mn^{4+} para Mn^{2+} . Nos oceanos, é encontrado principalmente na forma de dióxido, o qual é produzido a partir dos sais, por algumas espécies de bactérias comuns no solo e no lodo oceânico. O material particulado suspenso pode conter concentrações apreciáveis de manganês, daí serem grandes as possibilidades de o manganês ser transportado nos rios e estuários adsorvido a esses materiais suspensos.

Quanto à bioacumulação, estudos no estuário de São Cristobal, México, mostraram que as concentrações de manganês em ostras variaram de 10,3 a 38,6 mg.kg⁻¹ (base seca) e indicaram que a quantidade de manganês está relacionada ao ciclo reprodutivo da ostra, pois maiores concentrações foram relacionadas ao tecido gonadal (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.15 Mercúrio

[CASRN: 7439-97-6]

O mercúrio é um metal de símbolo Hg (do planeta mercúrio, de *hydrargyrum*, prata líquida). A relação do homem com o mercúrio é muito antiga, desde os tempos pré-históricos. O homem pré-histórico provavelmente utilizava o cinábrio, HgS, para fazer pinturas nas cavernas, em objetos de argila e em pinturas faciais. Seus isótopos naturais são ¹⁹⁶Hg, ¹⁹⁸Hg, ¹⁹⁹Hg, ²⁰⁰Hg, ²⁰¹Hg e ²⁰⁴Hg (VAITSMAN *et al*, 2001).

Na forma elementar (Hg⁰) é um líquido denso e prateado (dependendo das condições de temperatura e pressão). É o único metal líquido a 25°C, mal condutor de calor, porém conduz relativamente a eletricidade (VAITSMAN *et al*, 2001).

O mercúrio é raramente encontrado na natureza na forma elementar (Hg⁰). Os estados de oxidação mais comuns são mercúrio (I), Hg₂²⁺ e mercúrio (II) Hg²⁺.

O mercúrio (I) e mercúrio (II) formam compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que os compostos de Hg²⁺ são mais abundantes. O mercúrio tende a formar ligas com vários metais (Au, Ag, Sn, entre outros) que são conhecidas como amálgamas. O mercúrio por formar amálgama com o ouro é amplamente usado em atividades de garimpo, fazendo desta, uma atividade extremamente impactante ao meio ambiente. Áreas de garimpo têm sido tratadas como um sério problema ambiental.

Na crosta terrestre, o mercúrio está amplamente distribuído principalmente como sulfeto de mercúrio (cinábrio), HgS. As fontes naturais de mercúrio são as emissões vulcânicas, degaseificação da crosta terrestre e a evaporação de corpos aquáticos.

As fontes antrópicas de mercúrio são as indústrias de cloro e soda cáustica que utilizam catodos de mercúrio nas células eletrolíticas, fábricas de baterias, lâmpadas elétricas e fluorescentes, retificadores, termômetros, termostatos elétricos, instrumentos de medição, preparações odontológicas, borrachas, tintas de impressão, pesticidas, catalisadores, medicamentos, pigmentos, produção de ácido acético e acetaldeído a partir do acetileno, efluentes de muitos laboratórios analíticos, fotografia, produção de seda artificial, entre outras.

Os sais de mercúrio têm efeito acumulativo. Os seres humanos podem se contaminar com esse metal através da água, peixes (via gastrointestinal), feridas na pele, pela respiração (vapores de mercúrio são perigosíssimos), etc. A intoxicação por mercúrio pode causar nos seres humanos, doenças hepáticas, demência, alterações renais e psíquicas, tremores, entre outras.

Em um estudo sobre mutagenicidade e carcinogenicidade, quatro homens foram expostos aos vapores de mercúrio elementar e um grupo de controle. O estudo mostrou haver prevalências de aberrações cromossômicas. Outros estudos com trabalhadores manipuladores de amálgamas, apresentaram vários tipos de aberrações e aneuploidia (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Em ambientes aquáticos, os fatores morfológicos e químicos têm importante papel na determinação da taxa de adsorção e sedimentação do mercúrio. A forma com que o mercúrio encontra-se distribuído está relacionada com a quantidade de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo e enxofre de sedimentos. Algumas substâncias orgânicas (húmicas e fúlvicas) complexantes que estão solúveis na água, podem quelar (seqüestrar) as espécies solúveis e insolúveis na água. Uma maior fração de mercúrio é adsorvida no húmus, em pH baixo. Em pHs mais elevados, a maior fração de mercúrio é adsorvida pelo material mineral (areia fina, silte e argila). A matéria fina presente em suspensão possui enorme potencial para adsorver o mercúrio na forma dissolvida (solúvel). A deposição inadequada de lodo

de esgoto, resíduos industriais, resíduos domésticos e outros tipos de despejos, são consideradas fontes potenciais para contaminação com mercúrio.

Em ambientes aeróbicos, há maior probabilidade de encontrarmos Hg^{2+} , devido aos processos de oxidação. Nesses ambientes aeróbicos, parte do HgS presente nos sedimentos pode ser oxidado a sulfato, HgSO_4 , que é uma forma química mais solúvel que os sulfetos, porém, esse processo dependerá de outras condições, como do potencial redox.

O grande vilão de rios, lagos, oceanos, estuários e outros corpos d'água, é o mercúrio orgânico, mais comumente na forma de metilmercúrio, que é a forma potencialmente tóxica desse elemento. O metilmercúrio pode ser formado por:

- processos biológicos (microorganismos e fungos);
- processos químicos ou abióticos (ausência de seres vivos), como pela reação com a metilcobalamina, com outros metais metilados (CH_3)₄ Pb, com grupos doadores de metila (ácido fúlvico e húmico), etc.

Muitos estudos apontam muitas outras formas de metilação do mercúrio. O mercúrio pode ser metilado no intestino, no muco e limo dos peixes, no intestino de ratos e humanos, nos lodos de esgoto, etc.

O metilmercúrio, $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ é uma forma química de mercúrio que é acumulado muito rápido pela biota (bioacumulação) e apresenta concentrações mais elevadas nos tecidos dos peixes do topo da cadeia alimentar como merlim e tubarão (águas salgadas) e trutas, lúcio e perca (águas doces), ou seja, quanto maior o peixe, espera-se maior a concentração de metilmercúrio bioconcentrado. Isso nos mostra que, se houver um ambiente impactado por mercúrio inorgânico, há sempre a possibilidade de ocorrer a metilação, desde que o meio reúna as condições mínimas necessárias além das citadas como bactérias, pH, concentração de sulfitos, condições de oxi-redução do meio, potencial redox (E_H de +0,1 a 0,2V), entre outras (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.16 Molibdênio

[CASRN: 7439-98-7]

O molibdênio é um metal de símbolo Mo (do grego *molybdos* – chumbo). O Mo foi descoberto por Carl W. Scheele em 1778. Seus isótopos naturais são: ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo e ^{100}Mo (VAITSMAN *et al*, 2001).

Na natureza ocorre como molibdenita (dissulfeto de molibdênio) – MoS_2 e pode ocorrer também na forma de molibdato de chumbo, entre outros.

De um modo geral, os sais de molibdênio são de baixa toxicidade. Esse metal é um constituinte da enzima essencial, xantina-oxidase e de flavoproteínas. No corpo humano, o Mo concentra-se principalmente nos pâncreas, na tireóide e glândulas supra-renais. Favorece a saúde dos dentes, vigor sexual, previne artrite (por ácido úrico) e também auxilia no metabolismo de gorduras e açúcares. O excesso de Mo pode levar à perda de apetite, ao hipotireoidismo e está ligado ao favorecimento de tumores da pele (sarcoma). O Mo é muito usado em níveis traços como micronutriente em ração animal.

As fontes antrópicas de Mo são as indústrias nucleares, eletroeletrônicas, de esmaltes, construção de mísseis, aviões, lubrificantes (MoS_2), catalisadores de refino de petróleo, química fina, aço (aditivo para aumentar a dureza e resistência química), fertilizantes entre outras. O molibdênio é um subproduto das atividades de mineração de cobre e tungstênio (VAITSMAN *et al*, 2001).

Num estudo de sedimentos na Baía de Chesapeake – Estados Unidos, um grande estuário, mostrou que dois mecanismos geoquímicos promovem enriquecimento:

- solubilização de rochas de MoO_4^{2-} (molibdatos) na interface água-sedimento;
- substituição do sulfeto nos MoO_4^{2-} (molibdatos), produzindo tiomolibdatos que se fixam nas partículas.

O aparecimento de tiomolibdatos nos sedimentos de estuários mostra que vem ocorrendo depleção de O_2 no meio, tornando-o um compartimento ambiental mais anóxico ao longo dos anos, especialmente depois dos anos sessentas (MILLER *et al*, 2001).

3.3.17 Níquel

[CASRN: 7440-02-0]

O níquel é um metal de símbolo Ni (do alemão *nickel* – satã). Esse metal foi isolado pela primeira vez por Cronstedt, em 1751. Em 1804, Richer obteve uma amostra mais pura do níquel, apresentando um estudo com as propriedades do metal. Mais de sessenta anos depois, precisamente em 1870, Fleitman adicionou magnésio ao níquel, tornando-o muito mais maleável. São cinco seus isótopos naturais: ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni e ^{64}Ni (VAITSMAN *et al*, 2001).

O níquel é um metal de relativa dureza, dúctil, maleável e com um leve brilho amarelado, devido em parte à uma camada de óxido protetora. O estado de oxidação mais comum é o Ni^{2+} , mas outros estados podem ser encontrados com menos facilidade como Ni^{3+} e Ni^{4+} .

O níquel é um metal prateado e ocorre livre naturalmente na crosta terrestre. Na forma combinada, o níquel apresenta-se em minerais como a nicolita (arsenieto, NiAs) ou garnierita (silicato de níquel e magnésio). Mas, a maior parte de níquel ocorre com o ferro, magnésio, minerais de rochas metamórficas e ígneas, como é o caso do sulfeto de níquel nas rochas ígneas.

Nos seres humanos, a deficiência de níquel provoca degeneração do fígado, distúrbios no crescimento e reprodução, prejuízo na utilização do ferro e diminuição das concentrações de cálcio, magnésio e aumento das de cobre e zinco no fêmur. Há indícios de que o níquel participa nos processos bioquímicos das proteínas e ácidos nucleicos. É responsável por catalisar um grande número de sistemas enzimáticos, fosfatase, amilase pancreática, arginase, etc. Em pequenas doses, o

níquel reforça a ação da insulina e em doses elevadas a inibe. A necessidade diária de níquel é de 3 ppm.

As concentrações de níquel em excesso, se em contato com a pele provoca dermatites, infarto no miocárdio, etc. O maior perigo é que esse metal pode causar câncer de pulmão, dos seios e da face (VAITSMAN *et al*, 2001).

As fontes antrópicas de níquel são as indústrias de aço inoxidável (Ni é resistente à corrosão), galvanoplastias, fabricação de margarinas e manteigas (catalisador dos processos de hidrogenação), niquelagem, ligas Ni-Cu usadas para equipamentos de dessalinização da água do mar, entre outras.

O níquel nos rios é transportado como partículas precipitadas com material orgânico, nos lagos, a forma iônica é predominante, associada com o material orgânico. As concentrações de níquel em mananciais são geralmente menores do que $2 - 10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Em águas oceânicas, as concentrações ficam em torno de $0,2 - 0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A contaminação dos solos se dá pelas emissões de atividades antrópicas como as de fusão, refino do metal, deposição do níquel atmosférico, disposição inadequada de lodo e resíduos em geral contaminados, etc. No entanto, o níquel pode ocorrer naturalmente no solo através da degradação das rochas. Em geral, nos solos, o metal ligado aos metais alcalinos e alcalinos terrosos está mais livre para se associar às partículas de argila por adsorção. O pH também influencia a disponibilidade do níquel. Solos com pHs baixos terão aumentado a mobilidade do metal, uma vez que o níquel é solúvel em faixas de pH $<6,5$. Já em pH $>6,7$ (alcalino) o metal começa a se apresentar na forma de hidróxidos (insolúvel). A chuva ácida é um componente importante na mobilização do níquel e de outros metais.

Nos sedimentos, o níquel está depositado sob a forma de precipitados, complexos, adsorvidos sobre a argila e também agregação à biota. O teor de AVS no sedimento auxilia a estimar a disponibilidade química do níquel e de outros metais.

Há evidências experimentais, de que o níquel não é um metal que se bioacumula em quantidades significativas. Segundo estudos *in vitro*, a concentração de níquel acumulada em mexilhões e ostras tratadas com água do mar contendo 5 g.kg⁻¹, por aproximadamente 12 semanas, foi de 9,62 – 12,96 mg.kg⁻¹ na base seca (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.18 Prata

[CASRN: 7440-22-4]

A prata é um metal de símbolo Ag (do latim *argentum*). É um metal antigo, mencionado no livro do Gênesis. Seus isótopos naturais são: ¹⁰⁷Ag e ¹⁰⁹Ag (VAITSMAN *et al*, 2001).

A prata é um metal dúctil, seus compostos são fotossensíveis, estáveis na água e no ar. A prata metálica é insolúvel, mas o nitrato de prata, AgNO₃, é solúvel.

A prata pode ocorrer naturalmente na forma elementar (Ag⁰) ou em minérios. Na forma mineral, ocorre comumente na forma de argentita, Ag₂S, e associada a outros sulfetos de metais, especialmente os de chumbo. O íon monovalente (Ag⁺) é raro ou pouco se apresenta no meio ambiente nesta forma química. No entanto, pode formar compostos rapidamente com antimônio, arsênio, selênio e telúrio (HOWE; DOBSON, 2002).

Muitos compostos de prata são explosivos como o oxalato de prata, Ag₂C₂O₄, que se decompõe explodindo se for aquecido, o acetileno de prata, Ag₂C₂, é sensível para detonação no contato, e a azida de prata, AgN₃, que detona espontaneamente sob algumas circunstâncias.

O uso da prata na medicina é um pouco restrito, o nitrato de prata é usado no combate às verrugas da pele, tratamento de gastrites e diarreias. A prata é encontrada em alimentos como leite, aveia, trigo e cogumelo.

As fontes antrópicas de prata são as indústrias fotográficas que utilizam emulsão de brometo de prata – AgBr, de pilhas de Zn-Ag e Ag-Cd, soldas, produção de espelhos, objetos de prata, fabricação de germicidas (usadas em filtros), fabricação de talheres. O iodeto de prata (AgI) é usado na formação de chuva artificial. Na fabricação de cimento para vidro, a prata também aparece.

Em ambientes aquáticos, a prata geralmente é encontrada nas águas naturais em baixas concentrações como íon Ag^+ , em combinação com sulfetos formando Ag_2S , como bicarbonatos, sulfatos, como parte de complexos iônicos com cloretos e sulfatos e adsorvidos no material particulado. Em altas concentrações, são formados complexos de polissulfetos de prata ou sulfeto de prata coloidal. Os íons de prata ligam-se fortemente aos íons inorgânicos e espécies orgânicas, resultando em concentrações dissolvidas em níveis de nanograma por litro.

A disponibilidade de prata solúvel em ambientes marinhos é fortemente controlada pela salinidade porque a prata tem afinidade com íons cloreto (Cl^-). Nos oceanos, estuários e outros ambientes marinhos devido à salinidade, as principais formas de prata encontrada são: AgCl , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-} . Se a salinidade aumenta, o grau de sorção (retenção) decai.

A sorção é também o processo que controla a dissolução da prata na água e seu movimento nos solos e sedimentos. A prata pode ser lixiviada dos solos para as águas subterrâneas, e a taxa de lixiviação pode aumentar com o decréscimo do pH, aumentando a drenagem. A prata adsorve em dióxidos de manganês, compostos férricos, argilas, e esses compostos são incorporados aos sedimentos. O processo de sorção por óxidos de manganês e precipitação de haletos aumenta a concentração de prata nos sedimentos e reduz a concentração na coluna d'água.

Nos sedimentos, a prata sorve-se rapidamente ao fitoplâncton e ao sedimento suspenso. Segundo a literatura, quase 80% da prata sorvida ao sedimento suspenso em baixas salinidades, é liberada (dessorvida) do material sólido em altas salinidades. Mas, a dessorção não ocorre quando a prata está associada com fitoplâncton. Portanto, a incorporação da prata dentro ou sobre o material celular,

aumenta a retenção de prata no estuário, reduzindo assim a taxa de transporte (HOWE; DOBSON, 2002).

3.3.19 Selênio

[CASRN: 7782-49-2]

O selênio é um não metal de símbolo Se (do grego *selene* - lua). Foi descoberto por Jons Jacob Berzelius em 1817. Seus seis isótopos naturais são: ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se e ^{82}Se (VAITSMAN *et al*, 2001).

O selênio ocorre associado ao enxofre e ao telúrio em minérios de cobre. Possui comportamento idêntico ao enxofre em muitas de suas propriedades, formas alotrópicas e reações. O selênio pode formar um grande número de compostos orgânicos como selenocisteína, metil-selenocisteína, selenometionina, selenouréia, íon trimetilselebônio, entre outros. Além disso, pode apresentar importância bioquímica, tanto como elemento essencial como tóxico em determinadas formas químicas.

O selênio metálico é pouco tóxico, mas alguns de seus compostos são altamente tóxicos e cancerígenos, enquanto outros como o sulfito de selênio usado em xampu anticaspa, não tem associação com risco de câncer. Como existe esta dualidade, é preciso analisar separadamente cada composto de selênio.

O selênio pode ser encontrado em alguns alimentos como grãos, cebolas, carnes, leite e vegetais combinado à substâncias orgânicas, mas por outro lado, outros compostos de selênio são extremamente venenosos. O H_2Se é mais tóxico que o H_2S ou HCN . A concentração de 1,5 ppm é intolerável ao homem, provocando antes da morte, a inconsciência, traqueobronquite e edema pulmonar. Os efeitos do selênio assemelham-se aos do arsênio.

O selênio é conhecido desde 1957 como elemento essencial. Apresenta interação com a vitamina E e com os aminoácidos sulfurados, cujo mecanismo

bioquímico não está ainda bem definido. Há na literatura outras inúmeras interações do selênio com enzimas. O selênio reduz o envelhecimento e o endurecimento das artérias, etc. O excesso causa tristeza e melancolia, dores de cabeça, impotência, acne e selenose (queda de cabelo e unha). A deficiência causa cardiopatia endêmica e osteopatia. A necessidade de selênio diária estimada é da ordem de 0,05 – 0,5 mg (VAITSMAN *et al*, 2001).

As fontes antrópicas de selênio são as metalurgias que o utilizam para obter aços especiais, pigmentos, indústria da borracha para aumentar a vulcanização e as propriedades mecânicas, fotografia, formulações anticapa (sulfeto de selênio), indústrias de óleos lubrificantes, combustão de carvão, produção de metais como cobre, chumbo e níquel, entre outras.

Os oceanos são importantes fontes de selênio, provavelmente por causa da troca com a atmosfera. As concentrações de selênio em água naturais e subterrâneas são extremamente baixas. Formas de selenato (SeO_4^{2-}) e selenito (SeO_3^{2-}) podem ser encontradas em águas subterrâneas, em águas de rejeito de resfriamento de usinas elétricas, refinarias de petróleo, etc.

A poluição por áreas industriais, como usinas termoeletricas utilizando carvão e fundições de chumbo e zinco, provoca o aumento de selênio nos sedimentos (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.3.20 Tálcio

[CASRN: 7440-28-0]

O tálcio é um metal de símbolo Tl (do grego *tallos ou disparo verde*). Foi descoberto por Sir Willian Crookes, em 1861. São dois os isótopos naturais: ^{203}Tl e ^{205}Tl (VAITSMAN *et al*, 2001).

O tálcio é um metal mole e maleável que ocorre naturalmente no meio ambiente em pequenas quantidades. O Tl existe em dois estados de oxidação, Tl^+ e

Ti^{3+} . Forma sais solúveis como Ti_2CO_3 e estáveis. O tálio (III) é facilmente reduzido a Ti (I) por agentes redutores à altas temperaturas. Na forma metálica, Ti^0 , quando exposto ao ar e a umidade, forma uma leve camada de óxido, Ti_2O_3 , em sua superfície.

Os compostos de tálio são muito tóxicos, sendo suspeito de ser cancerígeno. O tálio é efetivamente absorvido pelo corpo humano e tem efeito cumulativo. Pode causar perda de cabelo, paralisia, cor branca nas unhas, inflamação do nervo ótico, depressão, dores de cabeça, doses elevadas pode levar ao coma e morte. No entanto, em doses apropriadas pode tornar-se benéfico no tratamento de doenças da pele, mas a margem de segurança entre a dose terapêutica e venenosa é muito estreita.

As fontes antrópicas de tálio são as indústrias de fotocélulas, detectores infravermelhos, fabricação de vidros de alto índice de refração (Ti_2O), termômetros, raticidas, formicidas, entre outras. As fundições de minérios-sulfetos, geração de energia por carvão, fabricação de tijolos e cimentos, podem se tornar fontes antrópicas significantes de tálio, liberando-o para o meio ambiente, como ar, solos, águas, sedimentos, etc. Algumas atividades de mineração para exploração de zinco e ferro podem disponibilizar tálio para corpos d'água (SCHAUB, 1996).

3.3.21 Titânio

[CASRN: 7440-32-6]

O titânio é um metal de símbolo Ti (do grego *titan* – primeiro filho da Terra, na mitologia). Foi Descoberto por Willian Gregor, um padre inglês e químico amador, em 1791. Somente em 1795, recebeu o nome de titânio por Klapoth. São cinco os seus isótopos naturais: ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti e ^{50}Ti (VAITSMAN *et al*, 2001).

É um metal com brilho prateado, de baixa densidade e de excelente resistência à corrosão por ataques químicos. Somente é dúctil quando livre de oxigênio. É o nono elemento mais abundante na crosta terrestre.

O titânio está presente em meteoritos e no sol. Está quase sempre presente em rochas ígneas. Apresenta-se na natureza como dióxido de titânio, TiO_2 , (rutilo, anatásio), ilmenita (FeTiO_3), na areia monazítica, na areia ilmenítica e nos minérios de ferro. Está presente em cinzas de carvão e plantas.

O titânio se for inalado na forma de pó pode causar problemas respiratórios, e alguns de seus compostos orgânicos (da classe dos titanocenos) provocam câncer e ejaculação precoce.

As fontes antrópicas de titânio são as indústrias aeroespaciais, ligas molibdênio-ferro-manganês-alumínio, estruturas metálicas substituindo o aço, fabricação de tintas, próteses dentárias, pinos de fraturas, pastas de dentes, indústria de cosméticos. O dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente usado como pigmento (VAITSMAN *et al*, 2001).

3.3.22 Vanádio

[CASRN: 7440-62-2]

O vanádio é um metal de símbolo V (de *Vanadis*, deusa escandinava da beleza, juventude e brilho). Descoberto por André Manuel Del Rio em 1801 e confirmado por Nils G. Sefstrom e J. Berzelius, em 1830. São dois os isótopos naturais: ^{50}V e ^{51}V (VAITSMAN *et al*, 2001).

O vanádio é um metal resistente à corrosão por ácidos, álcalis e águas salinas. Podemos encontrar o vanádio em baixas concentrações em alguns alimentos como feijão de soja, ovos, aveia, azeite, peixes, vários tipos de grãos, maçãs, semente de girassol, entre outros.

O vanádio pode ter inúmeros efeitos na saúde humana quando sua concentração é alta. Se a contaminação for através do ar, pode causar bronquite e pneumonia. Pode causar irritação dos pulmões, garganta, olhos e cavidades nasais, doenças cardiovasculares, inflamação de estômago e intestinos, lesões no sistema

nervoso central, sangramento do fígado e rins, lesões na pele, dores de cabeça, entre outros efeitos. Os efeitos à saúde humana associada com a exposição são dependentes de seu estado de oxidação. A forma de pentóxido, V_2O_5 , é mais tóxica que a forma elementar, V^0 . O vanádio pode causar problemas ao sistema reprodutivo de animais machos que é acumulado na placenta feminina. Pode provocar alterações no DNA em alguns casos, mas não é comprovadamente ainda um causador de câncer.

As fontes antrópicas de vanádio são as indústrias nucleares e de aviação, fabricação de aço (exemplo Fe-V), fabricação de cerâmicas (V_2O_5), catalisador na produção de ácido sulfúrico, anilina negra, entre outras.

O vanádio pode ser encontrado no meio ambiente, especialmente nas algas, plantas, invertebrados, peixes e muitas outras espécies. Os mexilhões, ostras e caranguejos são considerados grandes bioacumuladores de vanádio e pode levar à concentrações de aproximadamente 10^5 a 10^6 vezes mais elevadas que aquelas encontradas na água do mar (LENNTECH, 2005).

3.3.23 Zinco

[CASRN: 7440-66-6]

O zinco é um metal de símbolo Zn (do alemão *zink*, de origem obscura). O uso do zinco é relatado desde os tempos mais antigos. Existem ornamentos de zinco de cerca de 2500 anos. No século XVIII, em Bristol, na Inglaterra, era construída a primeira fundição de zinco. O processo de obtenção a partir da blenda, ZnS, foi somente patenteado em 1795. Em 1916, nos Estados Unidos, o zinco foi obtido pelo método eletrolítico (VAITSMAN *et al*, 2001).

O zinco é um metal branco-azulado, brilhante e estável ao ar seco. Seus isótopos naturais são: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn e ^{70}Zn . É lentamente atacado por ácido clorídrico e sulfúrico, agentes oxidantes e íons metálicos como Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} . O zinco reage lentamente com amônia e ácido acético e muito rapidamente com ácido

nítrico. Quando reage com hidróxidos alcalinos forma zincatos, que são geralmente hidroxicomplexos, tais como: $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. O zinco em pó, se for exposto ao ar úmido (estocado) pode causar explosão.

Na natureza, o zinco pode ser encontrado em várias formas como minérios: sulfeto de zinco (ZnS-blenda), óxido de zinco (ZnO-zincita), carbonato de zinco (ZnCO_3 -smithsonita) e como silicato ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7[\text{OH}]_2$ – hemimorfita). Outras formas de zinco também ocorrem na natureza, como acetato de zinco, cloreto de zinco, estearato de zinco e sulfato de zinco.

O zinco é um elemento essencial e benéfico ao nosso metabolismo, ao crescimento de plantas e animais. A deficiência desse elemento pode fazer com alguns animais tenham de consumir até 50% a mais para ter o mesmo peso.

O zinco é dos constituintes da insulina, e cerca de 90 enzimas são ativadas por esse metal. A carência de zinco pode levar ao nanismo, anorexia (falta de apetite), alopecia (queda de cabelos e barba), dificuldades de cicatrização. Seres humanos com leucemia, diabetes problemas cardíacos, em geral, têm menos zinco que o normal.

O zinco é encontrado nos tecidos humanos, no entanto, a maior concentração de zinco se localiza na próstata e retina. O zinco é encontrado em altas concentrações nas ostras, e também em peixes, gengibre, condimentos e nas ervilhas. A necessidade diária de zinco é de 15 a 20 mg.

O grau de toxicidade do zinco é relativamente baixo. Seu excesso está associado a casos de úlceras, pancreáticos, anemias, má circulação sanguínea e fibrose pulmonar.

Uma grande quantidade de zinco entra no meio ambiente via fontes antrópicas. Essas fontes antrópicas de zinco são as indústrias de óxido de zinco, tintas, borrachas, farmacêuticas, fungicidas, desodorante em pó para os pés, usados na odontologia, indústria de plásticos, sabões, pilhas e baterias, têxtil, galvanoplastia (zincagem) e ligas de latão, usado como metal de sacrifício na prevenção de

corrosão, queima de carvão e lixo. O zinco pode vir da fabricação de mostradores luminosos, telas de raios-X e de TVs e luzes fluorescentes, entre outras.

A chuva ajuda remover o zinco do ar e dos solos. No caso dos solos, o zinco geralmente está naturalmente ligado na forma insolúvel (alguns óxidos, silicatos) ou em formas mais solúveis (cloretos, nitratos, etc.). Esta disponibilidade depende de uma série de condições físicas e químicas. Isso quer dizer que, a mobilidade do zinco depende do pH, solubilidade da forma química em que se encontra (Zn^{2+} é muito comum no meio ambiente), salinidade, potencial redox, etc.

Em solos de áreas contaminadas, principalmente nos locais onde há disposição inadequada de resíduos sólidos, a possibilidade de o zinco ser lixiviado e transportado para as águas naturais e subterrâneas pode ocorrer ainda mais. O metal é facilmente carregado para as águas dos rios, lagos, estuários e deposita-se no fundo. A concentração dissolvida de zinco na água vai aumentar em pHs ácidos, desse modo, há uma grande probabilidade de ser bioacumulado por espécies aquáticas, como peixes, ostras, etc.

Em sedimentos geralmente ocorre com a adsorção sobre o ferro e óxidos de manganês, argila mineral e materiais orgânicos. Num ambiente anaeróbico e na presença de íons sulfeto, a precipitação na forma de ZnS , certamente limita a mobilidade do metal (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

3.4 Métodos de solubilização de amostras

A maioria das técnicas espectrométricas como a espectrometria de massa acoplada ao plasma indutivo, ICP MS (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo, ICP OES (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite, ET AAS (do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*), também chamada de GFAAS (do inglês, *Graphite*

Furnace Atomic Absorption Spectrometry) e a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, CV AAS (do inglês, *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*), envolvem a introdução de soluções, sendo, portanto necessário a solubilização de amostras sólidas, exceto em alguns casos especiais onde é possível a introdução de amostras sólidas.

3.4.1 Solubilização de amostras por sistema convencional

O aquecimento convencional pode ser realizado em chapa ou manta de aquecimento, banho-maria, bloco digestores, estufa, bico de bunsen, entre outros. O aquecimento ocorre por correntes de convecção, de fora para dentro do frasco de reação.

A tabela 1 mostra os pontos de ebulição atingidos com diversos ácidos e misturas utilizando o aquecimento convencional.

Tabela 1. Pontos de ebulição de ácidos por aquecimento convencional.

Pontos de ebulição à pressão atmosférica (sistema convencional)		
Ácido (s)	Concentração	P.E (°C)
HCl	37%	110
HF	49%	108
HNO ₃	70%	120
Água-Régia ¹	3 HCl:1 HNO ₃ (v/v)	112
H ₂ SO ₄ ²	98,3% (m/v)	338
H ₃ PO ₄ ³	85% (m/v)	150

Fonte: General guidelines for microwave sample preparation – CEM Corporation

1. O ponto de ebulição pode variar com a duração do aquecimento devido à mudança na concentração dos ácidos;

2. Nesta concentração, o ponto de ebulição é constante. O ponto de ebulição do ácido sulfúrico é muito sensível à presença de água;

3. O ponto de ebulição não é constante. O ácido fosfórico se polimeriza na presença de água, à temperaturas acima e abaixo do seu ponto de ebulição, produzindo ácido polifosfórico.

O procedimento é de simples execução, fácil monitoramento do sistema e custo operacional relativamente baixo. No entanto, o analista pode encontrar algumas limitações na sua aplicação, como a variação de concentração dos ácidos quando são aquecidos em sistema aberto, aumento das possibilidades de contaminação devido ao contato com o ar, gradiente de temperatura quando no uso de chapas ou mantas aquecedoras e, principalmente a possibilidade perda de alguns elementos voláteis como As, Se e Hg durante o aquecimento (QUINÁGLIA, 2001).

As reações químicas gerais que ocorrem com as diversas misturas ácidas durante as etapas de digestão de amostras podem ser resumidas da seguinte forma:

a) HNO₃: agente oxidante muito utilizado para metais

Exemplo: digestão de amostra orgânica

Os metais são convertidos em nitratos solúveis. O uso de peróxido de hidrogênio pode ser usado como um auxiliar na oxidação de amostras com alto teor orgânico, cujo produto de reação é H₂O.

b) Água régia invertida ou de Lefort - HNO₃ / HCl 1:3 para metais

O uso de um ácido auxiliar como o HCl na reação com o HNO₃ forma o cloreto de nitrosila (NOCl) e o cloro molecular (Cl₂) que são muito reativos e possuem alto poder oxidante, tornando-se a água régia uma mistura ácida eficiente para solubilizar muitos metais.

c) HF: alto poder complexante para metais

Nessa mistura ainda é possível a adição de ácido fluorídrico, HF, que possui alto poder complexante formando fluoretos estáveis e fluorocomplexos com muitos elementos. O HF para solubilização de muitos materiais contendo óxidos refratários, principalmente os silicatos (KRUG, 1999).

O excesso de ácido fluorossilícico, H_2SiF_6 , pode promover perdas por volatilização de alguns elementos como As, B, Se, Sb, Ge, Cr, Os, Ru, entre outros. Para minimizar essas perdas o ácido fluorossilícico pode ser removido na forma gasosa pela adição de ácidos a quente como o sulfúrico, nítrico ou perclórico:

O excesso de HF também pode gerar alguns fluoretos insolúveis (CaF_2 , $\text{MgAlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{NaAlF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e coprecipitar outros elementos como Fe, Al, Zn e Ti. Para minimizar essas perdas pode ser usado o ácido bórico H_3BO_3 para mascarar os íons fluoretos:

d) H_2SO_4 : poder oxidante para NKT/PT

Exemplo: digestão da nitroparafina (amostra orgânica)

O uso dessa mistura ácida combinada com outros compostos é recomendado para digestão de amostras para determinação de nitrogênio Kjeldahl. O aquecimento é realizado até a formação de fumos brancos e o aparecimento de precipitado branco de sulfato ácido de amônio. O uso de sais de potássio, sódio e lítio aumentam a temperatura da mistura, o óxido de mercúrio (II) age como catalizador da reação e a carbonização da amostra é prevenida com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

3.4.2 Sistemas de solubilização por microondas

No moderno universo da química analítica, a cada dia verificamos o avanço das técnicas para determinação de muitos elementos. Todas essas inovações têm tornado possível principalmente a determinação de concentrações inferiores a 10 ou 1 $\mu\text{g/L}$, chamadas de traços e ultra-traços, tanto do ponto de vista de quantificação e detecção, como da preparação da amostra. E, atualmente pode-se considerar que houve um significativo progresso na área de preparação de amostras com o uso de fornos (digestores) para fins analíticos, que utilizam a energia das microondas para aquecimento, reduzindo o tempo de preparação da amostra e minimizando drasticamente as fontes de contaminação, entre outras melhorias.

A radiação eletromagnética não ionizante de microondas não tem energia suficiente para romper ligações químicas, mas afeta intensamente a rotação de dipolos elétricos e condução iônica, provocando aquecimento rápido do meio absorvente. O calor gerado pelo aquecimento vem de dentro da solução para fora, ocorrendo maior rapidez no aquecimento, já que no sistema convencional, primeiramente o recipiente é aquecido e, somente depois a solução é aquecida.

Aquecimento convencional **Aquecimento por microondas**

Figura 1. Ilustração de aquecimento convencional e por microondas.

Os primeiros trabalhos utilizando a radiação eletromagnética de microondas tiveram seu início por volta de 1975. Nessa época, os fornos de microondas eram domésticos e a técnica começava a apresentar seus primeiros e promissores resultados. Somente nas décadas seguintes é que os fornos de microondas começaram a ser fabricados para uso em laboratório no preparo de amostra, desta vez, munidos de sistemas de segurança para reduzir principalmente riscos de explosão e vazamentos, devido à variedade e complexidade de composição das amostras e misturas ácidas.

A evolução nos fornos de microondas permitiu também uma melhor distribuição de microondas na cavidade onde estão localizados os frascos reacionais, com controle de pressão e temperatura.

A tecnologia atual, tem proporcionado também um grande avanço na fabricação dos frascos reacionais, no que se refere à sua resistência térmica, química e resistência à elevadas pressões. Os frascos reacionais têm de ser transparentes às microondas e ter resistência às altas temperaturas. Os frascos são construídos de quartzo ou mais comumente de teflon[®], como PTFE, PFA, PTFM, entre outros.

A digestão empregando forno de microondas pode ser realizada em sistema com microondas focalizadas ou sistema fechado. Entretanto, há inúmeras vantagens em se trabalhar com os frascos reacionais fechados, como:

- minimização das fontes de contaminação;
- o ácido não é perdido por destilação;
- a temperatura de ebulição do ácido ou da mistura ácida é mais elevada, aumentando o poder oxidante e complexante do (s) ácido (s);
- não há perdas dos reagentes por destilação;
- digestão mais rápida que o sistema convencional;
- não há perdas de elementos voláteis (ex. As, Se e Hg).

A digestão de amostras por microondas é mais eficiente que o sistema convencional, devido ao exato controle de energia fornecido às amostras, para longos e curtos períodos de tempo de digestão. O sistema fechado resulta em temperaturas e pressões mais reprodutíveis (MARQUEZ, 2001).

A tabela 2 apresenta comparativamente as temperaturas dos pontos de ebulições atingidas em sistema fechado com aquecimento por microondas, de ácidos e suas misturas mais utilizadas para digestão de amostras de interesse ambiental, como solos, sedimentos, resíduos sólidos em geral, águas brutas, águas residuárias, entre outras.

Tabela 2. Pontos de ebulição de ácidos com aquecimento de microondas.

Pontos de ebulição em sistema fechado (digestão por microondas)		
Ácido (s)	Concentração	P.E (°C)
HCl	37% (m/v)	140
HF	48% (m/v)	175
HNO ₃	70% (m/v)	190
Água-Régia	3 HCl: 1 HNO ₃ (v/v)	146

Fonte: General guidelines for microwave sample preparation – CEM Corporation.

Na outra configuração disponível no mercado, do tipo focalizado, a digestão ocorre em sistema aberto ou semi-aberto à temperatura atmosférica. Essa configuração é indicada naqueles casos em que é necessário fazer pré-digestão ou pré-concentração da amostra, ou ainda, muito apropriada para

amostras orgânicas, onde haverá geração de gases, como produtos das digestões. O excesso de gases geraria um aumento significativo de pressão em sistemas fechados, com riscos de explosão. O forno de microondas focalizado, portanto, é adequado para amostras ricas em carboidratos, proteínas, carbonatos, lipídeos, entre outras. Um excelente exemplo do uso de forno focalizado é na digestão de amostras para determinação de nitrogênio Kjeldahl (NKT). Utilizando o sistema convencional (ex. bloco digestor), o tempo de preparação da amostra pode levar de 60 - 120 minutos ou mais, enquanto que no sistema focalizado pode levar em torno de 6 minutos.

Atualmente, muitos trabalhos científicos têm apontado o futuro do emprego das microondas, cujo seu uso é cada vez mais intenso em sistemas de fluxo, uma vez que a amostra é digerida e introduzida nos instrumentos de detecção/quantificação. Esse desenvolvimento certamente levará à miniaturização e automatização dos sistemas, onde abre a possibilidade de obtermos os resultados analíticos desejados no local onde a amostra está sendo coletada (ARRUDA, 2003).

3.5 Técnicas espectroscópicas

Atualmente, muitos métodos instrumentais são disponíveis e apropriados para determinação de metais em matrizes de interesse ambiental que incluem: polarografia, fluorescência de raios-X (XRF), espectrofotometria de absorção molecular (ex. método colorimétrico de determinação de arsênio por ditiocarbamato de prata) e ativação neutrônica. No entanto, os métodos instrumentais mais comumente usados são: análise por ativação neutrônica (AAN), espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) também denominada espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS), espectrometria de emissão atômica

óptica (ICP OES) e de massa (ICP MS) que permitem multideterminações (simultâneas ou seqüenciais rápidas).

3.5.1 Espectrometria de emissão óptica

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivo (ICP OES) é uma técnica analítica usada largamente e que permite identificar e quantificar elementos traços em amostras de interesse ambiental como sedimentos, águas residuárias e naturais, solos, lodos domésticos e industriais, amostras biológicas como peixes, ostras, plantas, entre outras.

Em ICP OES a amostra deve estar na forma de solução. A solução é transportada e convertida em um aerossol através do processo de nebulização. O aerossol é conduzido até o plasma (geralmente de argônio) e os átomos ou íons dos elementos são excitados por esta fonte de plasma à alta temperatura para níveis maiores de energia. Imediatamente, os elétrons em estado excitado sofrem relaxação e retornam ao estado fundamental acompanhados pela emissão de luz (fótons), com suas radiações características. Essas radiações são direcionadas ao monocromador ou policromador que as decompõem e as separam por comprimentos de ondas. A radiação selecionada é direcionada para um detector que pode ser um tubo fotomultiplicador, um detector de estado sólido, SSD (do inglês, *Solid State Detector*), por um arranjo de detectores, CCD (do inglês, *Charge Coupled Device*), ou outro tipo de detector que a transforme em sinais eletrônicos convertidos em termos de concentrações.

A técnica de espectrometria de emissão atômica óptica (ICP OES) é uma técnica robusta que oferece a possibilidade de determinações seqüenciais rápidas ou simultâneas de multielementos para os mais diversos tipos de análises como clínicas, de materiais biológicos, de alimentos, bebidas, ambientais, entre outros. Em geral, quando muitos elementos devem ser determinados, o tempo de excitação para um instrumento com óptica

seqüencial é significativamente maior que para os instrumentos com óptica simultânea. Os instrumentos com óptica seqüencial, apesar da simplicidade, são mais dispendiosos em termos de tempo e de consumo de amostra (NIEMAN *et al*, 2002).

No vasto universo analítico, a busca por melhores limites de detecção (LoDs) tem sido um desafio. Amostras de interesse ambiental podem requerer muitas vezes LoDs da ordem de ng.L^{-1} . A diminuição do LoD resulta também em menores limites de quantificação (LoQs) e, conseqüentemente, melhor precisão. Atualmente mais de 70 elementos podem ser determinados por ICP OES com baixos limites de detecção (FREEDEN; BOSS, 1997).

Atualmente são encontrados comercialmente dois tipos de configurações que dependem do posicionamento e configuração da tocha, os chamados ICP OES com vista radial (zona de observação da tocha vertical) ou vista axial (zona de observação da tocha horizontal). A configuração axial apresenta melhor detectabilidade proporcionando limites de detecção mais baixos em relação à vista radial devido ao aumento do caminho óptico e aos menores níveis de ruído de fundo (*background*).

Algumas interferências podem ocorrer em ICP OES como espectrais e físicas. As interferências espectrais podem ser controladas pela seleção de um comprimento de onda alternativo, enquanto que as relacionadas ao transporte de amostra (físicas) podem ser controladas com o uso de padrões internos ou compatibilização de matriz (*matrix matching*) sem prejuízo aos resultados analíticos.

As figuras 2 e 3 trazem respectivamente as ilustrações das vistas radial e axial comuns em ICP OES.

Figura 2. Esquema de ICP OES de uma tocha com vista radial (vertical).

Figura 3. Esquema de ICP OES de uma tocha com vista axial (horizontal).

3.5.2 Espectrometria de absorção atômica de forno de grafite

A espectrometria de absorção atômica de forno de grafite ou eletrotérmica, ET AAS, baseia-se na medida da absorção de intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de luz, por átomos no estado fundamental. Os átomos no estado fundamental são obtidos com o uso de um forno de grafite como atomizador (VITORIANO, 2000).

O espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica deverá possuir alguns componentes básicos como:

- fonte de radiação (lâmpada de cátodo oco ou descarga sem eletrodo);
- forno de grafite (para gerar átomos neutros);
- sistema óptico para decompor a radiação e isolar o comprimento de onda de interesse (monocromador ou policromador);
- detector (dispositivo que transforme a radiação não atenuada em termos de concentração para o analista).

Figura 4. Esquema de ET AAS de óptica sequencial.

A ET AAS é freqüentemente utilizada quando o volume de amostra é pequeno e/ou as concentrações dos elementos de interesse estiverem em níveis muito baixos de concentração (em geral de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1}). As amostras aquosas, gasosas ou sólidas são introduzidas em um tubo de grafite (célula de atomização) e submetidas a um programa de aquecimento. O tubo de grafite é aquecido eletricamente até que o analito presente na amostra seja dissociado em átomos livres e ocorra o processo de absorção atômica.

A atomização eletrotérmica em forno de grafite apareceu no mercado no início de 1970, é hoje uma técnica analítica consagrada cujas características principais são:

- **altas sensibilidades:** porque toda amostra é atomizada em um período curto e o tempo médio de permanência dos átomos no caminho óptico é maior se comparado aos da atomização em chama;

- **pequenos volumes de amostras:** permite analisar pequenos volumes de amostras ou soluções de referência;
- **pré-tratamento da amostra:** a amostra é pré-tratada no próprio tubo de grafite, quimicamente e através de um adequado programa de aquecimento. Isto proporciona uma drástica minimização da etapa de manipulação e digestão da amostra, diminuindo as fontes de erros;
- **variedades de amostras:** a técnica permite a análise de diferentes matrizes como sangue, urina, vegetais, soro sanguíneo, tecido animal, rochas, minerais, solo, sedimento, águas tratadas, águas subterrâneas, efluentes em geral, entre outras.

O processo de atomização eletrotérmica segue basicamente quatro etapas:

a) Secagem (*drying step*): alguns microlitros da amostra (em geral, de 10 – 20 µL) são depositados no tubo de grafite (atomizador) onde o solvente e o ácido são evaporados na temperatura de ebulição dos líquidos. Para água usualmente, tem-se 110 – 120 °C e para o ácido nítrico, 130 °C. Nesta etapa, todo o solvente deve volatilizar sem entrar em ebulição, evitando assim que a amostra seja projetada para fora da plataforma causando péssima reprodutibilidade. Importante ressaltar que, amostras sólidas e gasosas podem ser introduzidas diretamente no atomizador utilizando formas alternativas de amostragem;

b) Pirólise (*ashing of the sample*): provavelmente é a etapa mais importante, onde se deseja remover a matriz sem perda do analito e formar os precursores de atomização. A temperatura é aumentada tanto quanto possível para que os componentes da matriz se volatilizem, mas abaixo da temperatura a qual ocorreria a perda do analito. Em geral, a faixa da temperatura de pirólise varia de 200 – 1700 °C. No entanto, cada tipo de amostra deverá ter seu próprio programa de aquecimento otimizado, que chamamos de curva de pirólise, na presença do analito e com o uso adequado de um modificador químico. O modificador químico é usado

principalmente para estabilizar termicamente o analito e tornar o interferente mais volátil.

c) Atomização (*atomization step*): é na etapa de atomização que ocorre a produção de vapor atômico do analito de interesse dentro do tubo de grafite, permitindo a medida da absorção atômica. A temperatura de atomização é uma propriedade do analito, o uso de temperaturas excessivamente altas pode causar a diminuição do tempo de residência dentro do tubo e conseqüentemente a perda de sensibilidade. Em geral, a faixa da temperatura de pirólise varia de 1300 – 2500 °C.

d) Limpeza (*clean out*): ao fim de cada atomização uma etapa de limpeza é requerida para evitar efeitos de memória, que em geral varia de 2000 – 2600 °C, mas deve ser otimizada para evitar desgaste prematuro do tubo.

Como toda técnica analítica, a presença de concomitantes da amostra pode levar à interferências. Após sua implementação no início dos anos 70s, a técnica ET AAS passou por um período de modificações para aprimoramento, principalmente no controle de interferentes. Mas, somente no início dos anos 80s, quando Slavin e seus colaboradores propuseram as chamadas condições da “Plataforma de Temperatura Estabilizada”, ou mais usualmente, *STPF* (do inglês, *Stabilized Temperature Platform Furnace*) é que a técnica foi consolidada (CURTIUS, 2003).

As condições *STPF* propostas são:

- uso de plataforma de L'vov;
- alta velocidade de aquecimento;
- interrupção do gás interno durante a atomização;
- absorvância integrada;
- uso de modificadores químicos.

A técnica ET AAS vem evoluindo ao longo dos anos. Hoje, a literatura fornece uma série de condições de contorno de interferentes. As principais interferências são as espectrais e não-espectrais:

■ **espectrais:** ocasionadas pela sobreposição de linhas atômicas. No entanto, não se constitui um problema e são raras em ET AAS. Já as interferências espectrais provocadas por bandas moleculares de concomitantes volatilizados e espalhamento da radiação provocado por partículas no volume de absorção constituem a radiação de fundo. Estas interferências podem ser controladas e minimizadas pelo uso de um corretor de fundo, como corretor *Zeeman*, que é atualmente o corretor de fundo mais apropriado e mais eficiente para a maioria das amostras analisadas por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite;

■ **não espectrais:** podem ser classificadas como interferências na fase condensada (ou de volatilização) e interferências na fase vapor. Resumidamente, interferências na fase condensada envolvem a perda do analito na etapa de pirólise, a formação de carbetos e compostos de intercalação que levam a uma atomização incompleta ou uma mudança na velocidade de volatilização. Para contornar essa interferência, devemos usar modificadores químicos adequados e um programa de aquecimento desenvolvido para cada tipo de matriz. As interferências na fase vapor se relacionam com a não isotermicidade do forno e podem ser reduzidas ou eliminadas pelo uso de plataforma de aquecimento (integrada ou L'vov), pelo aquecimento rápido do forno na etapa de atomização e pelas outras condições *STPF*.

Em um equipamento para determinação simultânea, um sistema óptico possui uma rede de difração fixa, onde incide a luz coletada. Nesta grade, a luz incidente é decomposta e direcionada ao sistema de detecção, que pode ser por fotomultiplicadoras (PMT) ou por detectores de estado sólido.

Uma das configurações óptica de policromadores mais utilizada em equipamentos para determinações simultâneas é a grade echele, como mostra a figura 5.

Figura 5. Esquema de ET AAS de óptica simultânea.

A ET AAS é uma das técnicas mais automatizadas em relação às outras técnicas. O uso de amostradores automáticos e *softwares* sofisticados permite melhor aquisição de dados e controle inteligente de todo o processo.

3.5.3 Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio - CV AAS baseia-se nos mesmos princípios de absorção atômica, ou seja, absorção de radiação eletromagnética por átomos no estado fundamental. Em relação às outras técnicas de absorção atômica, a principal diferença é que somente é possível determinar o elemento mercúrio. O mercúrio é o único elemento que no seu estado metálico está presente na forma de vapor à temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 14 mg/m^3 de ar).

Na técnica de geração de vapor frio, a atomização é obtida por meio de reação química (redução), sem aquecimento da amostra. Os átomos de

mercúrio são reduzidos por um agente redutor forte, como cloreto estanoso ou borohidreto de sódio em um sistema fechado de reação. O mercúrio volátil gerado é transportado através de um fluxo de gás (em geral, argônio ou nitrogênio) para uma cela de absorção, que é o caminho ótico do instrumento, onde ocorre o processo de absorção atômica. A célula é aquecida para evitar condensação de água, mas alguns instrumentos antigos não trazem essa opção.

O sistema para geração de vapor frio pode ser automatizado totalmente usando análise de injeção em fluxo – FIAS (do inglês, *Flow Injection Analysis System*). O uso de FIAS garante um mínimo de intervenção do analista, minimização de erros de operação, redução de possíveis fontes de contaminação, menores quantidades de reagentes, entre outros.

Em termos de sensibilidade, a técnica de geração de vapor frio permite determinações em níveis diferentes de concentração dependendo da configuração do instrumento. Usando sistema não-automatizado, os limites de detecção instrumentais (LDIs ou LoDIs) estão na faixa de 0,05 – 0,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Em sistemas automatizados do tipo FIAS, os limites de detecção, em geral, são inferiores a 0,005 $\mu\text{g.L}^{-1}$. O sistema FIAS quando acoplado com acessório de amalgamação em ouro pode oferecer limites de detecção inferiores a 0,0002 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (PERKIN ELMER, 2004).

A Figura 6 apresenta um exemplo de esquema geral para geração de vapor frio utilizando FIAS.

Figura 6. Esquema de gerador de vapor – FIMS – 100 – Perkin Elmer Instruments, Estados Unidos.

Entre todas as técnicas disponíveis, a geração de vapor frio possui a sensibilidade requerida e confiabilidade para se determinar traços e sub-traços de mercúrio por absorção atômica em amostras de interesse ambiental.

O uso da técnica CV AAS é limitado somente ao elemento mercúrio, não sendo possível, portanto, a determinação de outros elementos (BEATY; KERBER, 1993).

A tabela 3 mostra uma comparação dos diversos limites de detecção utilizando as mais comuns técnicas espectrométricas.

Tabela 3. Limites de detecção instrumental ($\mu\text{g.L}^{-1}$) comuns em espectrometria atômica.

Elem.	AAS ⁽¹⁾			ICP ⁽²⁾		Elem.	AAS ⁽¹⁾			ICP ⁽²⁾	
	chama	hidretos	grafite	OES	MS		chama	hidretos	grafite	OES	MS
Ag	1,5		0,005	0,6	0,002	Mo	45		0,03	0,5	0,001
Al	45		0,1	1	0,005	Na	0,3		0,005	0,5	0,0003
As	150	0,03	0,05	2	0,0006	Nb	1.500			1	0,0006
Au	9		0,15	1	0,0009	Nd	1.500			2	0,0004
B	1.000		20	1	0,003	Ni	6		0,07	0,5	0,0004
Ba	15		0,35	0,03		Os				6	
Be	1,5		0,008	0,09	0,003	P	75.000		130	4	0,1
Bi	30	0,03	0,05	1	0,0006	Pb	15		0,05	1	0,0004
Br					0,2	Pd	30		0,09	2	0,0005
C					0,8	Pr	7.500			2	0,00009
Ca	1,5		0,01	0,05	0,0002	Pt	60		2,0	1	2
Cd	0,8		0,002	0,1		Rb	3		0,03	5	0,0004
Ce				1,5	0,0002	Re	750			0,5	0,0003
Cl					12	Rh	6			5	0,0002
Co	9		0,15	0,2	0,0009	Ru	100		1,0	1	0,0002
Cr	3		0,004	0,2	0,0002	S				10	28
Cs	15				0,0003	Sb	45	0,15	0,05	2	0,0009
Cu	1,5		0,014	0,4	0,0002	Sc	30			0,1	0,004
Dy	50			0,5	0,0001	Se	100	0,03	0,05	2	0,0007
Er	60			0,5	0,0001	Si	90		1,0	10	0,03
Eu	30			0,2		S	3.000			2	0,0002
F					372	Sn	150		0,1	2	0,0005
Fe	5		0,06	0,1	0,0003	Sr	3		0,03	0,05	0,0002
Ga	75			1,5	0,0002	Ta	1.500			1	0,0005
Gd	1.800			0,9	0,0008	Tb	900			2	0,00004
Ge	300			1	0,001	Te	30	0,03	0,1	2	0,0008
Hf	300			0,5	0,0008	Th				2	0,0004
Hg	300	0,009	0,6	1	0,016	Ti	75		0,35	0,4	0,003
Ho	60			0,4		Tl	15		0,1	2	0,0002
I					0,002	Tm	15			0,6	0,00006
In	30			1	0,0007	U	15.000			10	0,0001
Ir	900		3,0	1	0,001	V	60		0,1	0,5	0,0005
K	3		0,005	1	0,0002	W	1.500			1	0,005
La	3.000			0,4	0,0009	Y	75			0,2	0,0002
Li	0,8		0,06	0,3	0,001	Yb	8			0,1	0,0002
Lu	1.000			0,1		Zn	1,5		0,02	0,2	0,0003
Mg	0,15		0,004	0,04	0,0003	Zr	450			0,5	0,0003
Mn	1,5		0,005	0,1							

Fonte: Guide to Inorganic Analysis, Perkin Elmer, USA 2004.

1. AAS: Espectrometria de absorção atômica.
2. ICP: Espectrometria de emissão atômica.

3.6 Controle de Qualidade

Os usos de mecanismos de controle de qualidade são extremamente importantes para assegurar a confiabilidade da informação diante dos objetivos requeridos. Alguns termos técnicos que fazem parte do controle de qualidade analítico desta pesquisa são aqui definidos.

3.6.1 Materiais de referência

Materiais de Referência (MRs) são substâncias que têm um ou mais valores de propriedades suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na calibração de um instrumento, na avaliação de um método de medição ou atribuição a valores ou materiais.

Materiais de Referência Certificados (MRCs) são “materiais de referência que vêm acompanhados de certificados com seus valores, suas incertezas para um determinado grau de confiança e a descrição das metodologias utilizadas para a obtenção desses valores. É comum encontrar nos certificados que acompanham os MRCs os chamados valores não-certificados, os quais são fornecidos apenas como informação, porque apenas um método independente foi utilizado ou porque não havia um número suficiente de dados concordantes entre os métodos, no entanto, podem ser muito úteis, mas, somente como orientação analítica.

Esses materiais são geralmente produzidos por entidades certificadoras como o NIST (*National Institute of Standards and Technology – USA*), LGC (*Laboratory of the Government Chemist – UK*), NWRI (*National Water Research Institute – CANADA*), IPT (Instituto Pesquisas Tecnológicas – Brasil), entre outros, que garantem a homogeneidade e as propriedades de interesse.

Após a produção do material de referência e através de um programa interlaboratorial, esses materiais são distribuídos para muitos laboratórios acreditados dispersos pelo país e muitas vezes pelo mundo que façam uso de

metodologias reconhecidas, conferindo a confiabilidade das medições e a rastreabilidade. A rastreabilidade é importante porque garante o controle e conhecimento de dados de qualidade em cada uma das etapas do processo analítico, englobando desde a preparação da amostra até a emissão do resultado final.

Os materiais de referência certificados têm sido amplamente utilizados, principalmente para validação de medições em química analítica, desenvolvimento de métodos e calibração de instrumentos analíticos, a fim de assegurar a confiabilidade de resultados obtidos gerados pelos laboratórios. E, o seu uso se intensifica à medida que os processos analíticos exigem cada vez mais controle e a exatidão de seus resultados.

Esses materiais são considerados padrões de matrizes reais, uma vez que são preparados a partir de materiais naturais processados, de modo a simular condições presentes em amostras naturais como sedimentos de um determinado corpo d'água com sua composição química certificada, um tecido biológico de ostra com suas concentrações de metais traços, ou ainda, um solo contaminado por constituintes orgânicos com seus valores acompanhados de um certificado, entre outros (CHUI *et al*, 2005).

3.6.2 Ensaios de recuperação

Para estudos de níveis de recuperação, a fim de avaliar os efeitos da matriz sobre a espécie estudada, o uso de amostras fortificadas (*matrix spike*) pode ser utilizado. Certa concentração do analito de interesse é adicionada à amostra antes da preparação da amostra, obedecendo sempre o intervalo linear da curva analítica.

A estratégia do uso de adição de analito é também uma forma suprir a dificuldade de obtermos não somente um MRC adequado, mas também os níveis de concentração desejados. A concentração da substância adicionada à

amostra deve sempre estar dentro da faixa linear da curva analítica e próxima ao valor de concentração da amostra original, para que não haja dispersão dos resultados de recuperação.

Segundo Ribani *et al.* (2004), uma limitação do procedimento é que na maioria das vezes, a substância adicionada não está necessariamente na mesma forma em que se encontra presente na amostra. Muitas vezes a substância adicionada contém a espécie de interesse livre, isso pode acarretar um excesso de otimismo por parte do analista ou de quem está fazendo a avaliação do estudo.

O cálculo de estimar os níveis recuperação em amostras fortificadas é dado por:

% de recuperação: $(a - b) / c \times 100$, onde:

a = concentração do analito encontrado na amostra fortificada.

b = concentração do analito presente na amostra.

c = concentração do analito adicionado à amostra.

Para as técnicas espectrométricas, os níveis de recuperação aceitáveis para a maioria dos constituintes metálicos estão dentro da faixa de 75 – 125% (US. EPA, 1996).

3.6.3 Descrição de limites

Limite de detecção: o limite de detecção (LoD ou LD) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser detectada, mas não quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental, em um nível conhecido de confiança.

O LoD é calculado:

$$\text{LoD} = k \cdot s$$

Onde:

s = desvio-padrão de uma série de replicatas de medidas do branco.

A IUPAC (*The International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda que a constante (k) seja igual a 3. Esse valor fornece um nível de confiança de 95% na maioria dos casos. Então tem-se:

$$\text{LoD} = 3 \cdot s$$

O guia para validação de métodos Eurachem (1998) recomenda que desvio-padrão obtido seja em brancos independentes.

Limite de quantificação: o limite de quantificação (LoQ ou LD) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser determinada quantitativamente, utilizando um determinado procedimento experimental com adequada precisão e exatidão.

O limite de quantificação geralmente é considerado igual a 10 vezes o desvio-padrão de uma série de medidas do branco. Em geral, 10 replicatas de amostras de brancos independentes são suficientes para cálculo de LoQ. O valor de LoQ é dado por:

$$\text{LoQ} = 10 \cdot s$$

Segundo o guia Eurachem (1998), para se obter amostras de brancos independentes pode não ser uma tarefa muito fácil. Nesse caso, pode-se fortificar alíquotas de várias concentrações próximas ao LoD. Em seguida, fazer a medição de 10 replicatas para cada nível de concentração selecionado. O desvio-padrão

selecionado para cálculo do LoQ será aquele que estiver em níveis aceitáveis de precisão. Após a definição do LoQ, avaliar o valor obtido. O LoQ é expresso como sendo a menor concentração de um analito que pode ser determinada com um nível aceitável de incerteza. Normalmente, o LoQ é usado como parte de estudo para determinar faixas analíticas e não poderá ser determinado por extrapolação abaixo da concentração mais inferior de uma amostra de branco fortificado.

3.7 Valores orientadores de qualidade de sedimentos

Os sedimentos atuam como verdadeiros reservatórios de muitos contaminantes para o meio ambiente. Sedimentos influenciam o destino ambiental de muitas substâncias tóxicas e bioacumulativas em ecossistemas aquáticos. Muitas substâncias formam associações com o material particulado e são incorporados nos bancos de sedimentos. Conseqüentemente, sedimentos podem agir como fontes de longa duração dessas substâncias para o meio aquático.

A contínua liberação de substâncias químicas para o meio ambiente como conseqüência de atividades humanas tem como resultado vários níveis de contaminação. Portanto, os sedimentos contaminados representam perigo potencial aos organismos aquáticos de água doce, estuários, ambientes marinhos e para os ecossistemas com um todo (CCME, 1999).

Nesse contexto, muitas agências ambientais normalmente adotam valores-guias, critérios, ou mais adequadamente os chamados valores orientadores de qualidade de sedimentos - SQGs (do inglês, *sediment quality guidelines*) são valores numéricos que sintetizam informações sobre as relações entre os níveis de concentração de poluentes no sedimento e qualquer efeito adverso à biota resultante da exposição a esses contaminantes (SILVÉRIO, 2003).

O conhecimento dos níveis basais de concentração de uma determinada substância é o mais simples e direto método para estabelecimento de valores

orientadores. Os valores, em geral, derivam de testes ecotoxicológicos. Vamos encontrar na literatura a denominação *background* para níveis basais de concentração.

Valores naturais ou basais de concentração de substâncias químicas têm sido usados como ferramenta interpretativa que fornece, por exemplo, um significado efetivo para distinguir a provável origem de metais (natural versus antrópica). Para isso, é importante selecionar uma área da região estudada que não seja contaminada, e determinar os metais como elementos de referência.

Os valores orientadores podem ser usados como valores de uma avaliação inicial para determinar se um contaminante pode estar presente ou não em níveis tóxicos. Além disso, é uma excelente ferramenta para identificar áreas contaminadas e contaminantes de interesse em locais específicos, de modo a fornecer uma orientação quantitativa em estudos de avaliação, subsídios para tomadas de decisões nas questões de remediação, disposição, programas de monitoramento, entre outros.

Muitas das substâncias que fazem parte dos valores orientadores são aquelas consideradas tóxicas e persistentes. Essas substâncias que se acumulam nos sedimentos são na maioria dos casos de origem antrópica (MOE, 2003).

Se consultarmos a literatura, vamos verificar que valores orientadores, em geral, são disponibilizados no formato de tabelas para facilitar a interpretação.

No caso de sedimentos, os valores das substâncias químicas são expressos, na maioria dos casos, em termos de concentração total na base seca.

3.7.1 Material a ser dragado

Dragagem é o termo dado às atividades de escavação ou remoção de solo ou materiais de fundo de hidrovias, de portos, de canais, lagos, entre outros. O material retirado durante a dragagem pode variar acentuadamente e pode ser qualquer combinação de rochas, argilas, siltes, areias, entre outros materiais.

As atividades de dragagem têm como objetivos principais garantir a implantação e a operação de portos e terminais portuários, bem como as condições de navegabilidade de corpos hídricos, pela retirada do material depositado. Essas atividades podem promover uma série de mudanças no meio ambiente. Nos locais de dragagem e disposição, muitas comunidades aquáticas são afetadas, em alguns casos, por uma distância considerável. A qualidade da água vai depender da natureza do material dragado, pois o sedimento suspenso pode causar turbidez e levar à mudanças na composição química da água. Por exemplo, algumas substâncias tóxicas, como metais pesados e contaminantes orgânicos tendem a ficar ligados ao material particulado e, por fim, se depositam nos sedimentos. Alguns desses contaminantes metálicos são muito persistentes nos sedimentos e podem ter o número de oxidação mudado, o que altera a sua solubilidade. Se esses sedimentos são “perturbados”, os contaminantes podem ser liberados para a coluna d’água e conseqüentemente afetar a vida aquática.

Concomitantemente, substâncias como os nutrientes, particularmente nitrogênio e fósforo, que controlam a taxa de crescimento de algas, podem ser liberados dos sedimentos durante a dragagem, com riscos de iniciar-se o processo de eutrofização.

Outros riscos de contaminação podem ocorrer quando a dragagem envolve o transporte de espécies químicas em dragadores (*dredgers*) de um porto (ou mesmo países) para outro (DSE, 2005).

Para o gerenciamento das atividades de dragagem, agências ambientais utilizam valores orientadores de qualidade de sedimentos como importante ferramenta de interpretação e avaliação.

3.7.2 Valores orientadores internacionais

Países como os Estados Unidos, Canadá, Austrália, e muitos outros, possuem seus programas para avaliação de sedimentos contaminados nos âmbitos municipais, estaduais e federais. Desse modo, esses países têm estabelecido diversos valores orientadores em sedimentos de águas doces (ex. lagos), de ecossistemas marinhos, estuarinos, entre outros.

■ Valores orientadores de qualidade de sedimentos – Canadá

No Canadá, os valores orientadores de sedimentos visam a proteção da vida aquática. Esses valores originam-se de dados químicos e biológicos, através de vários estudos individuais para o estabelecimento de relações entre a concentração de cada composto medido no sedimento e algum efeito adverso à biota (SILVÉRIO, 2003).

O Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente - CCME, (do inglês, *Canadian Council of Ministers of the Environment*), aponta no seu protocolo de derivação de valores orientadores de sedimentos canadenses (CCME, 1999), que a informação científica tem com base os efeitos biológicos dos sedimentos associados com espécies químicas. A informação pode ser usada por agências ambientais municipais, estaduais, federais, territoriais e não-governamentais, que estão envolvidas na proteção, avaliação e gerenciamento da qualidade dos sedimentos.

Os valores orientadores adotados pelo Canadá têm como objetivo a proteção da vida aquática. Esses valores são utilizados como consistentes ferramentas de pré-avaliação, no entanto, como as condições ambientais do Canadá mudam de local para local, essas variações podem afetar a qualidade dos sedimentos. Portanto, informações complementares sobre concentrações naturais das substâncias devem ser avaliadas durante o desenvolvimento dos valores orientadores e consideradas durante a sua implementação. Idealmente, cada

jurisdição deve implementar seus próprios valores orientadores, principalmente onde há variações naturais da qualidade dos sedimentos.

Na tabela 4 são apresentados, de forma resumida, os valores orientadores Canadenses para a qualidade de sedimentos foram desenvolvidos pelo CCME.

Tabela 4. Valores orientadores utilizados pelo Canadá para metais em sedimentos.

Metais	Sedimentos (mg.kg ⁻¹ – base seca)			
	Água Doce		Água Salina	
	ISQG ⁽¹⁾	PEL ⁽²⁾	ISQG ⁽¹⁾	PEL ⁽²⁾
Arsênio (As)	5,9	17	7,24	41,6
Cádmio (Cd)	0,6	3,5	0,7	4,2
Crômio (Cr)	37,3	90	52,3	160
Cobre (Cu)	35,7	197	18,7	108
Chumbo (Pb)	35,0	91,3	30,2	112
Mercúrio (Hg)	0,17	0,49	0,13	0,70
Zinco (Zn)	123	315	124	271

Fonte: Summary of existing Canadian environmental quality guidelines, December 2003.

1. ISQG (do inglês, interim sediment quality guideline): Valor orientador de referência de qualidade de sedimentos.

2. PEL (do inglês, probable effect level): Níveis de prováveis efeitos adversos à biota.

A província de Ontário, Canadá, através do Ministério de Meio Ambiente, recomenda seus valores orientadores de qualidade de sedimentos visando a proteção dos organismos que sofrem o impacto direto de sedimentos contaminados, principalmente para os chamados Grandes Lagos. Esses organismos são chamados de espécies bentônicas. Dentre outras preocupações com a qualidade dos sedimentos, estão a bioacumulação de contaminantes por frutos do mar e sua biomagnificação através da cadeia alimentar, a qualidade da água (ex. fins recreativos), processos de eutrofização, entre outros (MOE, 2003).

As tabelas 5 e 6 apresentam os valores orientadores de qualidade adotados pela Província de Ontário-Canadá para algumas substâncias.

Tabela 5. Valores orientadores utilizados pela província de Ontário para metais em sedimentos.

Metais	Sedimentos (mg.kg ⁻¹ – base seca, exceto onde anotado)	
	LEL ⁽¹⁾	SEL ⁽²⁾
Arsênio (As)	6	33
Cádmio (Cd)	0,6	10
Chumbo (Pb)	26	110
Cobre (Cu)	16	110
Crômio (Cr)	31	250
Ferro (Fe) %	2	4
Manganês (Mn)	460	1100
Mercúrio (Hg)	0,2	2
Níquel (Ni)	16	75
Zinco (Zn)	120	820

Fonte: MOE, 2003.

Tabela 6. Valores orientadores utilizados pela província de Ontário para nutrientes em sedimentos.

Substâncias	Sedimentos (mg.kg ⁻¹ – base seca, exceto onde anotado)	
	LEL ⁽¹⁾	SEL ⁽²⁾
Carbono orgânico total (TOC) %	6	33
Nitrogênio Kjeldahl (NKT)	550	4.800
Fósforo Total (PT)	600	2.000

Fonte: MOE, 2003.

1. LEL (do inglês, Lowest effect level): níveis de menores efeitos adversos à biota.

2. SEL (do inglês, Severe effect level): níveis de severos efeitos adversos à biota.

O valor de LEL indica um nível de contaminação do sedimento que pode ser tolerado por muitos organismos bentônicos.

O valor de SEL indica que nesse nível a contaminação seria prejudicial aos organismos que habitam os sedimentos (comunidades bentônicas). Testes ecotoxicológicos são requeridos nesses casos (BATTS;CUBBAGE, 2005).

■ Metais contaminantes em estuários - Estados Unidos

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), no seu programa de monitoramento e avaliação ambiental de estuários do Atlântico chamado MAIA-E (do inglês, *Mid-Atlantic Integrated Assessment Estuaries*), utiliza valores orientadores para caracterização de metais contaminantes e nutrientes nos sedimentos estuarinos, bem como níveis limites para consumo de frutos do mar. Esses valores são apresentados nas tabelas 7, 8 e 9 respectivamente.

Tabela 7. Valores orientadores utilizados pelos EUA para metais em sedimentos de estuários.

Metais	Sedimentos (mg.kg ⁻¹ – base seca)	
	ERL ⁽¹⁾	ERM ⁽²⁾
Arsênio (As)	8,2	70
Cádmio (Cd)	1,2	9,6
Chumbo (Pb)	47	220
Cobre (Cu)	34	270
Crômio (Cr)	81	370
Mercúrio (Hg)	0,15	0,71
Níquel (Ni)	21	52
Prata (Ag)	1	3,7
Zinco (Zn)	150	410

Fonte: MAIA (Mid-Atlantic Integrated Program Assessment), U.S. EPA, 2002.

1. ERL (do inglês, effect range-low): níveis de baixos efeitos adversos à biota.

2. ERM (do inglês, effect range-median): níveis de médios efeitos adversos à biota.

A avaliação do nível de contaminação por esses metais é assim classificado:

- **baixo**: quando nenhum valor de ERL é excedido;
- **intermediário**: quando qualquer valor de ERL é excedido;
- **alto**: quando qualquer valor de ERM é excedido.

Tabela 8. Valores orientadores utilizados pelos EUA para eutrofização em águas de estuários.

Indicadores	% das áreas estuarinas (MAIA region)	Níveis limiares (Threshold)
Nitrogênio Total	21 ± 12%	> 1 mg N/L
Fósforo Total	15 ± 11%	> 0,1 mg P/L
Oxigênio dissolvido (O.D)	21 ± 6%	= 5 mg O ₂ /L
Carbono orgânico total (T.OC)	16 ± 6%	> 3% carbono
Profundidade de Secchi (disco)	50 ± 8%	= 1 metro
Clorofila a	32 ± 10%	> 15 µg/L

Fonte: MAIA (Mid-Atlantic Integrated Program Assessment), U.S. EPA, 2002.

Tabela 9. Valores orientadores utilizados pelos EUA para metais contaminantes em peixes e frutos do mar.

Metais	Limite (mg.kg ⁻¹)
Arsênio (As)	1,2
Cádmio (Cd)	4
Mercúrio (Hg)	0,4
Selênio (Se)	20

Fonte: MAIA (Mid-Atlantic Integrated Program Assessment), U.S. EPA, 2002.

■ Material a ser dragado - Austrália

A Austrália utiliza valores orientadores para disposição de material a ser dragado. Os valores baseiam-se em efeitos biológicos desenvolvidos por outros países como os Estados Unidos, mas com algumas modificações para refletir melhor algumas condições locais. Como no caso do elemento arsênio, uma vez que os níveis naturais são mais elevados em alguns locais da Austrália (DEH, 2002).

Para fins de dragagem e disposição de material em oceano, o departamento ambiental australiano, DEH (do inglês, *Department of Environment and Heritage*) utiliza os valores apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Valores orientadores utilizados pela Austrália para metais para disposição de material em oceano.

Metais	Sedimentos (mg/kg – base seca)	
	ERL ⁽¹⁾ (<i>screening level</i>)	ERM ⁽²⁾ (<i>maximum level</i>)
Antimônio (Sb)	2	25
Arsênio (As)	20	70
Cádmio (Cd)	1,5	10
Crômio (Cr)	80	370
Cobre (Cu)	65	270
Chumbo (Pb)	50	220
Mercúrio (Hg)	0,15	1
Níquel (Ni)	21	52
Prata (Ag)	1,0	3,7
Zinco (Zn)	200	410

Fonte: DHE, 2002.

1. ERL (do inglês, effect range-low): níveis de efeitos adversos baixos à biota.

2. ERM (do inglês, effect range-median): níveis de efeitos adversos médios à biota.

■ Material a ser dragado - Brasil

Uma vez definido o nível de grau de contaminação e toxicidade do material dragado, é possível definir critérios de disposição desse material ou outra finalidade regulatória. No Brasil, a Resolução CONAMA Nº 344/04 dispõe sobre avaliação do material a ser dragado em Águas Jurisdicionais Brasileiras.

A implementação de uma legislação específica sobre material a ser dragado tem como objetivo subsidiar e harmonizar a atuação dos órgãos ambientais no licenciamento ambiental das atividades de dragagem, definindo os locais para disposição final a partir dos níveis de contaminação dos sedimentos.

Na Resolução CONAMA Nº 344/04 foram estabelecidos valores orientadores para alguns contaminantes no material a ser dragado, com base na experiência internacional, utilizando valores estabelecidos de outros países.

Para efeito de classificação do material a ser dragado são definidos critérios de qualidade que se baseiam em níveis:

- **nível 1:** valor limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota;
- **nível 2:** valor limiar acima do qual se prevê efeito adverso à biota.

Os ensaios de laboratório do material a ser dragado deverão ser desenvolvidos em três etapas:

1. caracterização física: inclui a quantidade de material a ser dragado, granulometria e o peso específico dos sólidos, segundo a tabela abaixo:

Tabela 11. Classificação granulométrica recomendada pela Resolução CONAMA Nº 344/04.

Classificação	Phi (F) **	mm
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,002

Fonte: Escala granulométrica de Wentworth, 1922

** (Phi) corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula de sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm) é apresentada na terceira coluna.

2. caracterização química: a caracterização química deve determinar as concentrações de poluentes no sedimento na fração total.

Os valores orientadores adotados baseiam-se na experiência internacional e têm como referência as seguintes publicações oficiais canadenses e norte-americanas, conforme a tabela 12.

Tabela 12. Valores orientadores de metais em material a ser dragado recomendados pela Resolução CONAMA Nº 344/04.

Poluentes	Níveis de classificação do material a ser dragado (unidades de material seco)			
	Água Doce		Água Salina-Salobra	
Metais (mg/kg)	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Arsênio (As)	5,9 ¹	17 ¹	8,2 ²	70 ²
Cádmio (Cd)	0,6 ¹	3,5 ¹	1,2 ²	9,6 ²
Cobre (Cu)	35 ¹	91,3 ¹	46,7 ²	218 ²
Crômio (Cr)	37,3 ¹	90 ¹	81 ²	370 ²
Mercúrio (Hg)	0,17 ¹	0,486 ¹	0,15 ²	0,71 ²
Níquel (Ni)	18 ³	35,9 ³	20,9 ²	51,6 ²
Zinco (Zn)	123 ¹	315 ¹	150 ²	410 ²

1. Environmental Canada. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines – Summary Tables., atualização em 2002.

2. Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L. & Calder F. D (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19 (1): 81-97.

3. FDEP (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Prepared for Florida Department of Environmental Protection – FDEP, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by Macdonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.

Para os parâmetros nitrogênio Kjeldahl, fósforo total e carbono orgânico total do material a ser dragado, os valores são os seguintes:

Tabela 13. Valores orientadores de nutrientes em material a ser dragado recomendados pela Resolução CONAMA Nº 344/04.

Parâmetros	Valor Alerta (unidades de material seco)
Nitrogênio Kjeldahl Total (mg N.kg ⁻¹)	4.800
Fósforo Total (mg P.kg ⁻¹)	2.000
Carbono Orgânico Total (%)	10%

Valor de alerta – de acordo com a resolução CONAMA 344/04, valor de alerta é o valor acima do qual representa possibilidades de causar prejuízos ao ambiente na área de disposição. A critério do órgão ambiental competente, o carbono orgânico total (COT) poderá ser substituído pelo teor de matéria orgânica. Ficam excluídos de comparação com a presente caracterização, os valores oriundos de ambientes naturalmente enriquecidos por matéria orgânica e nutrientes, como manguezais.

3. caracterização ecotoxicológica: a caracterização ecotoxicológica deve ser realizada em complementação à caracterização física e química, com a finalidade de avaliar os impactos potenciais à vida aquática, no local proposto para a disposição do material dragado.

Os ensaios e os tipos de amostras a serem analisadas serão determinados pelo órgão ambiental competente.

3.8 Metodologias de amostragem

A etapa de amostragem é de extrema importância no delineamento de uma pesquisa, já que é capaz de determinar a validade dos dados obtidos (OLIVEIRA, 2005).

Segundo o manual de amostragem da EPA (U.S.EPA, 2001), o método de amostragem deve ser selecionado em função dos objetivos do estudo. O procedimento de amostragem pode ser realizado por meio de uma amostragem probabilística (aleatória) ou não probabilística (direcionada).

3.8.1 Amostragem probabilística (aleatória)

Este modelo inclui os locais selecionados de forma randômica (aleatoriamente) a fim de fornecer resultados analíticos não tendenciosos na avaliação de um corpo d'água ou de sedimentos, por exemplo. Os vários métodos de amostragem são:

a) randômica simples: os pontos de coleta são independentemente selecionados de forma aleatória. O modelo da probabilidade requer que todas as unidades amostradas tenham a mesma probabilidade de serem selecionadas. Os locais de amostragem podem ser amostrados aleatoriamente, como a cada 10 m de distância

entre os pontos ao longo da área escolhida. Esse modelo é apropriado para se estimar médias e totais de variáveis ambientais, se a população é homogênea;

b) sistemática: o primeiro local de coleta é escolhido aleatoriamente e os pontos de coleta subsequentes são selecionados em intervalos regulares (por exemplo, 50 m de distância). Claramente, o número de locais amostrados pode ser elevado se a área de estudo é grande. Esse modelo pode ser tornar dispendioso, a menos que a área de estudo seja pequena.

c) estratificada: a área de estudo é dividida em estratos não sobrepostos ou a amostra é obtida de cada divisão, como eco-regiões, bacias hidrográficas, canais, locais de dragagem ou áreas de remediação. As informações requeridas para delinear o estrato (sub-região) e estimar a frequência de amostragem podem ser previamente conhecidas usando os conhecimentos e dados históricos da área, conhecimento da função ecológica ou dados obtidos de um plano piloto. Os dados obtidos nesse modelo são muitas vezes usados para monitoramento da qualidade de sedimentos porque certas variáveis ambientais podem se alterar com a hora do dia, estação (sazonal), estudos de caracterização, hidrodinâmica e outros fatores.

d) agrupamento: está relacionada com a amostragem, na qual uma grande área primária é selecionada e dividida em subáreas (normalmente com base no conhecimento profissional ou informações previamente conhecidas). Os pontos de coleta são selecionados dentro de cada subárea. Esse modelo de amostragem é especialmente útil para comparações estatísticas de variáveis entre as áreas de estudo (U.S. EPA, 2001).

A figura 7 mostra a descrição dos métodos de amostragem probabilística.

Figura 7. Descrição de métodos de amostragem U.S.EPA, 2001

3.8.2 Amostragem não probabilística (direcionada)

O uso deste modelo é útil se o objetivo da investigação é examinar uma área pela presença ou ausência de contaminantes em níveis preocupantes, tais como toxicidade ou para comparação de valores orientadores de sedimentos com os valores naturais (basais). Esse modelo baseia-se em áreas selecionadas onde há um conhecimento prévio das condições locais. Em geral, o modelo direcional é apropriado quando:

- um pequeno número de amostras é requerido para fins de análises e caracterização;

- a informação é requerida para uma condição particular (ex. área contaminada);
- há limites de prazo e orçamento. Esse modelo oferece implementação rápida e a baixo custo;
- o objetivo da investigação é para fins de avaliação pela presença ou ausência de contaminação em níveis preocupantes (Nota: se a contaminação é encontrada, outros modelos de amostragem ou modelos estatísticos podem ser envolvidos para fins de comparação com valores orientadores ou outros valores de qualidade de sedimentos);
- tratar-se de testes experimentais de um conhecido gradiente de poluição para desenvolver ou verificar métodos ou modelos (ex. como em avaliações de testes de toxicidade);
- há conhecimento físico e histórico da área que está sob investigação ou será estudada;
- há interesse nos casos regulatórios, onde a informação é requerida para uma particular condição, como Programas de Gerenciamento de Materiais de Dragagem (U.S. EPA, 2001).

3.8.3 Preservação e acondicionamento de amostras

Os procedimentos para preservação e acondicionamento de amostras para amostras de sedimentos, água e tecido biológico são mostrados nas tabelas 14, 15 e 16.

Tabela 14. Condições de preservação e acondicionamento recomendadas para amostras de sedimentos.

Parâmetros	Quantidade mínima de amostra bruta	Recipientes	Preservação	Validade
Metais	50 g	Polietileno	Congelamento, -18 ± 2 °C Refrigerado, 4 ± 2 °C	2 anos 6 meses
Mercúrio	50 g	Polietileno	Congelamento, -18 ± 2 °C Refrigerado, 4 ± 2 °C	28 dias 28 dias
Nitrogênio e fósforo	25 g	Vidro ou polietileno	Refrigerado, 4 ± 2 °C	28 dias
Granulometria	100 a 150 g	Vidro ou polietileno	Refrigerado, 4 ± 2 °C	6 meses
Sulfeto ácido volátil (AVS)	50 g	Vidro ¹	Refrigerado, 4 ± 2 °C	14 dias
Sólidos totais	50 g	Vidro ou polietileno	Congelamento, -18 ± 2 °C Refrigerado, 4 ± 2 °C	6 meses 14 dias

Fonte: U.S EPA, 1997.

1. Para AVS, a amostra deve ser acondicionada em frasco hermeticamente fechado, sem ar no interior do frasco, a fim de evitar o processo de oxidação.

Tabela 15. Condições de preservação e acondicionamento recomendadas para amostras de águas.

Parâmetros	Quantidade mínima de amostra bruta	Recipientes	Preservação	Validade
Amônia-N	100 mL	Vidro ou polietileno	H ₂ SO ₄ pH <2,0 e refrigerado a 4 ± 2 °C	28 dias
Cloreto	100 mL	Vidro ou polietileno	Não requerido	28 dias
Metais	1000 mL	Polietileno	HNO ₃ pH <2,0	6 meses
Mercúrio	1000 mL	Polietileno	HNO ₃ pH <2,0 e refrigerado a 4 ± 2 °C	28 dias
Nitrato-N	100 mL	Vidro ou polietileno	Refrigerado, 4 ± 2 °C	48 horas
Nitrito-N	100 mL	Vidro ou polietileno	Refrigerado, 4 ± 2 °C	48 horas
Orto (fosfato)	100 mL	Vidro ou polietileno	Refrigerado, 4 ± 2 °C	48 horas
O.D (eletrométrico)	300 mL	Frasco de DBO	Não requerido	Determinar imediatamente
pH	25 mL	Vidro ou polietileno	Não requerido	Determinar imediatamente
Salinidade	200 mL	Vidro ou polietileno	Não requerido	28 dias

Fonte: U.S EPA, 1997.

Tabela 16. Condições de preservação e acondicionamento recomendadas para tecido biológico.

Parâmetros	Quantidade mínima de amostra bruta	Recipientes	Preservação	Validade
Metais	50 g ⁽¹⁾	Polietileno ou Teflon [®]	Congelamento, -18 ± 2 °C	2 anos
Mercúrio	50 g ⁽¹⁾	Polietileno ou Teflon [®]	Congelamento, -18 ± 2 °C	28 dias ⁽²⁾

Fonte: U.S EPA, 1997.

1. Algumas espécies ou alguns órgãos específicos podem requerer mais massa de tecido biológico.
2. Segundo a EPA (1997), estudos têm demonstrado que amostras de tecidos biológicos congelados para determinação de mercúrio têm o prazo de validade aumentado para até 6 meses.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

Neste trabalho, a área de estudo refere-se ao corpo d'água e aos sedimentos associados que contém o (s) local (s) a ser investigado e avaliado e /ou monitorado, bem como áreas adjacentes (em terra ou água) que poderiam afetar ou influenciar as condições de estudo.

4.2 Definição da área de estudo

O canal de Bertioga localiza-se no litoral sul do Estado de São Paulo. É delimitado pelo continente e pela Ilha de Santo Amaro ao longo de seus 25 km de extensão. Sua desembocadura sul liga-se ao complexo estuarino de Santos, enquanto que a desembocadura norte liga-se ao mar aberto, em direção a Bertioga. A desembocadura norte praticamente forma uma segunda conexão entre o complexo estuarino e o oceano (EICHELER *et al*, 2003).

Essa região apresenta clima úmido e índices pluviométricos superiores a 2000 mm, com maiores precipitações na estação do verão. Os principais ecossistemas são os manguezais, as restingas, a mata atlântica, as praias e os rios. Dentre os rios que compõem o sistema estuarino, o Rio Itapanhú destaca-se por ser o rio que mais contribui com a descarga fluvial média de cerca de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ no Canal de Bertioga.

A largura do Canal de Bertioga na sua região central é de até 1 km, a região é conhecida como o Largo do Candinho. Segundo relatório técnico da CETESB (2001), o Largo do Candinho situa-se como um divisor de águas dos estuários de Santos e Bertioga, apresentando duas correntes de maré divergentes que se encontram, uma da desembocadura sul (sentido Porto de Santos) e a outra da desembocadura norte (sentido oceano), tornando-se uma área de deposição de material em suspensão (EICHELER *et al*, 2003).

A área de amostragem selecionada foi a considerada menos impactada, pois essa é a região da Baixada Santista com a presença de manguezais que apresenta as melhores condições para caracterização de níveis naturais de metais por causa da mínima influência antrópica (fontes difusas) (CETESB , 1999).

Figura 8. Vista do Largo do Candinho em direção a Santos.

Os sedimentos de fundo ao longo do canal têm composição variando entre areia e argila. Por outro lado, a composição granulométrica dos sedimentos que predomina nas proximidades do Largo do Candinho é de material siltico-argiloso, enquanto que as extremidades do canal apresentam sedimentos mais arenosos (EICHELER *et al*, 2003).

4.3 Pré-avaliação da área de estudo

No início dos trabalhos, no mês de março de 2004 foi realizada uma visita técnica para conhecimento e pré-avaliação da área de estudo e demarcação dos pontos de coleta. Numa primeira avaliação, verificou-se a área que os sedimentos estavam expostos. A área da região próxima ao Porto de Santos (Ponte da Piaçaguera-Guarujá) foi descartada dos estudos por se tratar de uma região com alta exposição à contaminação do local devido à lavagens das pontes (chuvas), asfalto, passagem de caminhões, população ribeirinha, lixo doméstico incorporado aos sedimentos, entre outros.

O Largo o Candinho foi tomado como referência para a localização dos pontos de amostragem, em regiões rasas, consideradas áreas de deposição e afastadas de fontes conhecidas.

4.4 Amostragem

Para estudo de caracterização dos níveis naturais de metais e outros constituintes inorgânicos no Canal de Bertiooga, a metodologia selecionada foi a amostragem direcionada. A área de interesse (Canal de Bertiooga-SP) foi dividida em 2 sub-regiões com total de 8 pontos amostrais. Uma região em direção a Santos contendo 4 pontos e outra região em direção a Bertiooga contendo 4 pontos de coleta.

As coletas para fins de análises foram realizadas em 2 campanhas para melhorar a avaliação da área estudada. Foi levado em consideração o fator de sazonalidade. No inverno há menor fluxo de turistas na região, enquanto que no verão há um considerável aumento populacional e com isso há aumento do volume de esgotos, intensificando o uso de barcos a motor e marinas ao longo do canal, aumento do número de carros e, como já foi citado, o verão é uma estação com as maiores precipitações pluviométricas.

Em complemento ao estudo, foram coletadas amostras de água para a avaliação da qualidade da água local e amostras de ostras. Ostras (*Crassostrea sp*) são organismos filtradores, residentes e vivem em *habitat* demersal (no fundo ou próximo do fundo).

As amostras de ostras fazem parte das análises de organismos vivos. Esses organismos são largamente comercializados por restaurantes da região e consumidas pela população local. Portanto, essas análises têm como objetivo fornecer informações sobre os riscos associados ao consumo humano.

Campanha 1 (Agosto de 2004): a amostragem foi realizada nos dias 03 e 04 de Agosto de 2004 por técnicos especializados da CETESB. Foram coletadas:

- 8 amostras de sedimentos (compostas);
- 2 amostras de águas;
- 2 amostras de ostras (compostas), gerando cerca de 250 g de tecido biológico por amostra para determinação de metais.

Na campanha 1, as profundidades dos pontos amostrados variaram entre 2-3 m, já que se trata de uma área estuarina em que o volume d'água varia com influência das marés (enchente e vazante). Quando a maré é enchente há grande circulação de água e entrada de material de outras áreas adjacentes através da água, tornando-se difícil, portanto, saber se a qualidade da água medida é realmente da região amostrada. Desse modo, especificamente as amostras de águas foram coletadas na vazante, para garantir que as condições locais e de qualidade da água se referissem apenas à região amostrada.

Em algumas áreas, mais nas extremidades do estuário, apresentaram sedimento exposto ao ar durante a vazante (figura 9). Essas áreas foram descartas para fins de coleta de sedimentos, uma vez que nessas condições os sedimentos podem ter iniciado uma série de reações químicas, como por exemplo, a oxidação. Esses processos químicos podem alterar significativamente as características da amostras.

Figura 9. Área de exposição de sedimentos ao ar atmosférico.

As áreas do estuário próximas às marinas foram igualmente descartadas para fins de amostragem, devido às intensas atividades antrópicas locais, como a presença de barcos, iates, escunas, entre outras.

A figura 10 mostra um dos vários locais que pode ser encontrado ao longo do Canal de Bertioga com a presença de marinas.

Figura 10. Área de marinas ao longo do Canal de Bertioga-SP.

Campanha 2 (Fevereiro de 2006): a amostragem foi realizada nos dias 07, 08 e 09 de Fevereiro de 2006 por técnicos especializados da CETESB. Foram coletadas:

- 8 amostras de sedimentos (compostas);
- 2 amostras de águas;
- 1 amostra de ostra (composta).

Na campanha 2, houve dificuldades para coleta de amostras de ostras, devido às chuvas e marés altas na região dos manguezais. Assim, foi obtida uma amostra composta dos dois pontos amostrados.

4.4.1 Descrição dos pontos de amostragem

As coordenadas dos pontos da primeira e segunda campanha foram as mesmas.

As localizações dos 8 pontos amostrados e as respectivas coordenadas estão descritas nas tabelas 17, 18 e 19.

Tabela 17. Descrição dos locais de coleta de amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Locais de coleta	Descrição	Longitude	Latitude
P1	Canal de Bertioga - próximo ao Rio Iriri – Guarujá-SP	46° 11' 667	23° 53' 875
P2	Canal de Bertioga – Guarujá-SP	46° 12' 027	23° 54' 537
P3	Largo do Candinho – Guarujá-SP	46° 12' 861	23° 54' 630
P4	Largo do Candinho – próximo ao Caeté - Guarujá-SP	46° 13' 606	23° 54' 669
P5	Largo do Candinho – Guarujá-SP	46° 13' 811	23° 54' 740
P6	Largo do Candinho – Guarujá-SP	46° 14' 422	23° 55' 453
P7	Canal de Bertioga - Rio Morro Alto – Guarujá-SP	46° 13' 968	23° 55' 891
P8	Canal de Bertioga – após Largo do Candinho – no sentido Porto de Santos - Guarujá-SP	46° 15' 191	23° 55' 113

Tabela 18. Descrição dos locais de coleta de amostras de águas do Canal de Bertioga (SP).

Locais de coleta	Descrição	Longitude	Latitude
P3	Largo do Candinho – Guarujá-SP	46° 12' 861	23° 54' 630
P6	Largo do Candinho – Guarujá-SP	46° 14' 422	23° 55' 453

Tabela 19. Descrição dos locais de coleta de ostras do Canal de Bertioga (SP).

Locais de coleta	Descrição
P9	Largo do Candinho, região situada na Margem esquerda, em frente ao ponto 4 (P4), na direção Bertioga – Santos – SP.
P10	Largo do Candinho, região situada na Margem direita, próximo ao ponto 5 (P5), na direção Bertioga – Santos – SP.

Nota: as amostras de ostras foram coletadas de forma aleatória, sem a descrição de longitude e latitude fixas.

Figura 11. Mapa da região amostrada no Canal de Bertioiga (Baixada Santista).

4.5 Coleta de amostras de sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas usando amostradores do tipo *Van Veen* e *Petersen*, que são apropriados para coletas superficiais e muito usados em embarcações paradas (figura 12). São equipamentos muito robustos com funcionamento simples, onde é possível coletar variados volumes de sedimento dependendo do seu tamanho. Suas características são: duas garras articuladas por uma dobradiça através de um sistema de fechamento que variam de acordo com o tipo. O amostrador do tipo *Van Veen* possui as barras presas a um cabo de aço ou corrente, o do tipo *Petersen* possui as barras em formato de travessas. As garras mantêm-se fechadas por um sistema de trava que se abre quando o equipamento toca o fundo. Quando se recolhe o cabo, as garras se fecham segurando o sedimento. Geralmente, esses tipos de amostradores não possuem vedação satisfatória, podendo muitas vezes ocorrer lavagem do sedimento ou perda do material (FIGUEIREDO *et al*, 2000).

Figura 12. Amostrador (pegador) do tipo *Petersen*.

Durante a coleta de amostras de sedimentos, muitas etapas de manipulação estão envolvidas, desde a amostragem até a chegada ao laboratório. A maneira na qual o sedimento é coletado, homogeneizado, transportado e preservado, certamente pode alterar as concentrações e biodisponibilidade de espécies devido à introdução de contaminantes, ou ainda, mudar as características físicas, químicas e biológicas da amostra (U.S EPA, 2001).

A metodologia utilizada para coleta, armazenagem e manipulação das amostras de sedimentos baseou-se nas recomendações da U.S EPA (2001) intitulada *“Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Manual”*. Neste trabalho, os procedimentos de coleta de amostras de sedimentos, água, bem como as determinações dos parâmetros de campo foram realizadas por experientes técnicos da CETESB.

Inicialmente, as amostras do equipamento são transferidas para uma bandeja de aço inoxidável (figura 13).

Figura 13. Retirada do sedimento de um amostrador do tipo *Van Veen* para bandeja de aço inoxidável de alta qualidade.

As amostras de sedimentos foram coletadas em triplicata, em cada ponto de coleta e, devidamente homogeneizadas para compor uma única amostra (composta). Em seguida, para as determinações de metais, as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno previamente descontaminados com solução de HNO_3 10% (figura 14).

Figura 14. Acondicionamento de amostras de sedimentos em frascos de polietileno.

Procedimento idêntico foi realizado para coleta de amostras para testes de granulometria, carbono e nitrogênio elementar, nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e fósforo total (PT), excetuando-se os frascos, que não foram descontaminados previamente com solução de ácido nítrico.

Após o acondicionamento nos frascos adequados, as amostras de sedimento foram mantidas sob refrigeração para serem transportadas ao laboratório e mantidas sob refrigeração em câmara fria a 4 ± 2 °C, observando os prazos de validade de cada parâmetro (figura 15).

Figura 15. Amostras mantidas sob gelo para transporte ao laboratório.

4.6 Coleta de amostras de água

A coleta de amostras de água foi efetuada utilizando batiscafo de aço inoxidável. Antes da coleta, o batiscafo foi lavado por três vezes com a água de onde a amostra foi coletada para minimizar os efeitos de aeração a amostra.

Para as determinações de metais, as amostras aquosas foram acondicionadas em frascos de polietileno, previamente descontaminados com solução de HNO_3 10%, e em seguida preservadas com HNO_3 até $\text{pH} < 2$.

Para a determinação de amônia as amostras foram preservadas com H_2SO_4 $\text{pH} < 2,0$.

Para as determinações de outras espécies como nitrogênio nítrico, nítrico, cloreto e (orto) fosfato, as amostras foram preservadas sob refrigeração a 4 ± 2 °C.

Figura 16. Batiscafo utilizado para coleta de amostras de água.

4.7 Coleta de amostras de organismo aquático (ostra)

As ostras foram coletadas na margem esquerda (em frente ao ponto 04) e direita (em frente ao ponto 05) do Largo do Candinho, devido à abundância e facilidade de coleta dessas espécies naquele local (figura 17).

Figura 17. Amostras de ostras no Canal de Bertioga (SP).

A coleta foi orientada pelos técnicos da CETESB e realizada em conjunto com um pescador local. As ostras foram retiradas dos locais lodosos e nas raízes das plantas do manguezal.

A figura 18 mostra as condições desfavoráveis, como a maré alta, encontradas na segunda campanha de amostragem para coletar ostras.

Figura 18. Coleta de ostras no Canal de Bertioga (SP).

Similarmente à primeira campanha, amostras de ostras foram coletadas próximas aos pontos 4 e 5. Somente 5 amostras de ostras foram possíveis de serem coletadas na segunda campanha. As coletas tiveram a supervisão e orientação dos técnicos da CETESB.

4.8 Métodos analíticos

Para este trabalho, foram avaliados 3 métodos de solubilização de amostras de sedimentos recomendados pela SW-846-EPA:

- método U.S EPA 3051a: solubilização parcial com HNO_3 ;
- método U.S EPA 3051a (alternativo): solubilização parcial com HNO_3 e HCl ;
- método 3052 solubilização total: com HNO_3 , HCl e HF .

As amostras foram digeridas utilizando a fração total da amostra (<2,00 mm) uma vez que países como Brasil, Austrália, Canadá e Estados Unidos através da sua agência ambiental EPA (U.S EPA, 2001), recomendam esse tipo de fração nos seus valores orientadores.

Em paralelo foi realizada outra solubilização utilizando pelo menos um método de solubilização na fração de <63 μm , para fins de comparação com a fração total e avaliação. Muitos estudos ambientais têm recomendado e estudado a fração granulométrica <63 μm , pois a grande vantagem de usar esta fração é que a maior concentração de elementos traços está associada com silte e argila. Segundo Macknight & Mudroch (1997), o silte e a argila são as frações do sedimento mais próximas ao material carregado em suspensão.

Os metais foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio (ICP OES) utilizando tocha com configuração radial e axial. Elementos como As e Se foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) e mercúrio por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS).

Os parâmetros como nitrogênio nítrico, nitrogênio nitrato, nitrogênio Kjeldahl (NKT), (orto) fosfato, fósforo total, cloretos e amônia foram determinados por métodos colorimétricos automáticos.

Os parâmetros de campo como pH, E_H , condutividade, oxigênio dissolvido e salinidade, foram realizados por técnicos da CETESB no momento da coleta.

4.8.1 Tratamentos preliminares de amostras de sedimentos

Antes das etapas de solubilização de amostras para determinação de metais, algumas operações preliminares estão envolvidas no processo de preparação.

Um extremo cuidado deve ser observado durante as etapas de preparação de amostras para evitar contaminação das amostras por metais e/ou espécies de interesse.

Essas etapas são procedimentos aplicados às amostras a partir do estado em que foram coletadas.

As amostras brutas são colocadas em cápsulas de porcelana ou outro material adequado, como mostra a figura 19. Recomenda-se utilizar no mínimo 50 g de amostra bruta para garantir que a massa seja representativa.

Figura 19. Amostras de sedimentos úmidas (brutas) antes da secagem em estufa.

A etapa de secagem em estufa até massa constante é procedimento comum para amostras de sedimentos, pois amostras dessa natureza apresentam água em quantidade variável e em forma não determinada. Neste trabalho, as amostras de sedimento foram secas a 103 – 105 °C para determinação do teor de umidade e para determinação de metais. Para alguns elementos voláteis como As, Se e Hg recomenda-se secar a amostra a 40 – 60 °C ou utilizar a amostra bruta (úmida), porém, bem homogeneizada.

Figura 20. Secagem das amostras de sedimentos em estufa a 103 –105 °C.

Nota: Outros parâmetros como as séries de nitrogênio e fósforo, requerem a análise da amostra preferencialmente na forma bruta.

Após a secagem, as amostras de sedimentos são esfriadas em dessecador, em seguida, são maceradas em gral de ágata e homogeneizadas (figura 21).

Figura 21. Maceramento e homogeneização de amostras de sedimentos em gral de ágata.

Nota: Esta etapa deve ser executada com certo cuidado para não usar força excessiva no maceramento, evitando assim alteração no tamanho original das partículas.

Após o maceramento das amostras de sedimentos secos, o material grosseiro (>2 mm) foi removido por peneiramento. Geralmente esse material é composto de pedregulhos, folhas, carcaças de mariscos e outros materiais que não fazem parte da constituição do sedimento. Desse modo, assume-se que a fração total é todo material que passou na abertura $<2,00$ mm.

Para a fração fina, as amostras foram peneiradas em malha com abertura de <63 μm , como mostra a figura 22.

Figura 22. Peneiramento de amostras de sedimentos em malha de <63 μm .

Após as etapas de homogeneização e separação granulométrica, as amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno (figura 23). Certa quantidade de amostra seca foi arquivada para eventuais re-análises (arquivo).

Opcionalmente, pode-se fazer uso de frascos de polietileno, polipropileno ou outro polímero adequado para acondicionamento das amostras secas de sedimentos. Os frascos ou sacos plásticos devem ser hermeticamente fechados para evitar contaminação com o meio externo.

O prazo de validade do sedimento seco armazenado para determinação de metais em geral é indeterminado. Se observarmos os prazos de validade para a maioria dos materiais de referência de sedimentos e solos, vamos verificar que há uma enorme variação entre eles. Esses materiais têm validade de meses a anos.

Figura 23. Amostras de sedimentos secas e armazenadas em sacos de polietileno.

Para determinação dos elementos voláteis As, Se e Hg foram utilizadas amostras brutas (úmidas). A figura 24 mostra esta etapa que pode ser considerada crítica. O analista deve estar atento à essa fase de preparação da amostra, pois a amostra deve ser bem homogeneizada antes da etapa de pesagem.

Figura 24. Amostra bruta durante a etapa de pesagem.

4.8.2 Métodos de solubilização de amostras de sedimentos

As amostras foram digeridas utilizando os métodos U.S EPA: 3051a e 3052. Esses métodos são recomendados para digestão ácida com aquecimento por microondas para amostras de sedimentos, solos, lodos e óleos.

O método U.S EPA 3051 foi revisado em Janeiro de 1998 e renomeado como U.S EPA 3051a, com as seguintes recomendações:

Método U.S EPA 3051a: digestão de amostras com ácido nítrico concentrado, HNO_3 . Nesse método não ocorrerá a solubilização total da amostra. O ácido irá extrair metais ligados aos sulfetos, hidróxidos, alguns óxidos, precipitados, entre outros. Alguns compostos refratários não serão completamente solubilizados como quartzo, silicatos, dióxido de titânio, alumina e alguns tipos de óxidos. Os elementos ligados a esses materiais não são considerados móveis no meio ambiente e são excluídos de muitos mecanismos de transporte de poluição (U.S.EPA, 1998).

Alternativamente, as amostras podem ser digeridas com ácido nítrico concentrado, HNO_3 e ácido clorídrico concentrado, HCl . Esta mistura ácida pode atingir altas temperaturas em matrizes com altas concentrações de matéria orgânica. Nesse caso, fornos com vasos de alta pressão podem ser requeridos. A adição de HCl é apropriada para estabilização de elementos como Ag, Ba, Sb, Sn e altas concentrações de Al e Fe.

De acordo com as recomendações descritas no método 3051a da U.S EPA (1998), o uso de HCl pode limitar o uso de algumas técnicas ou aumentar as dificuldades para alguns sistemas de detecção. Uma dessas limitações pode ser observada na aplicação aos metais determinados por ET AAS, devido às interferências geradas no tubo de grafite. Assim, essas interferências podem ser contornadas utilizando curvas de pirólise e atomização e modificadores químicos apropriados. Entretanto, dependendo dos concomitantes da matriz, nem sempre o êxito na qualidade dos resultados analíticos é satisfatório.

A limitação para o elemento Hg, ocorre devido ao teor de cloro livre formado durante a digestão, uma vez que o cloro absorve no mesmo comprimento de onda do mercúrio (253,7 nm). Uma forma de contornar essa interferência é a utilização de sistemas de amalgamação.

O uso de HCl pode levar a aumentos de limites de detecção e brancos devido às impurezas (U.S.EPA, 1998). O uso de HCl destilado, ultra-puro ou de alta qualidade pode minimizar esses efeitos.

A versão do método U.S. EPA 3052 utilizada neste trabalho é de Dezembro de 1996, com as seguintes recomendações:

Método 3052: digestão de amostras com ácido nítrico concentrado, HNO_3 , ácido clorídrico concentrado e ácido fluorídrico concentrado. Nesse método ocorrerá a solubilização total da amostra, usando aquecimento em forno de microondas. A mistura ácida irá extrair metais ligados aos sulfetos, hidróxidos, alguns óxidos, precipitados e silicatos.

O método U.S EPA 3052 não é recomendado pela EPA em suas aplicações para fins regulatórios. O método U.S EPA 3052 é apropriado para aquelas pesquisas que requerem decomposição total da amostra, como estudos geológicos, balanços de massas, análise de materiais de referência, entre outros.

O método U.S EPA 3051a é comparável ao método U.S EPA 3050 (aquecimento convencional), e ambos são indicados para fins regulatórios. O método 3051a tem como objetivo identificar e quantificar as concentrações de elementos ligados a matrizes e que são considerados móveis no meio ambiente.

Para a determinação de metais, as amostras de sedimento, brancos, soluções analíticas de referência para as curvas analíticas e materiais de referência foram digeridos com aquecimento por microondas em um digestor da marca CEM - modelo 2100 (figura 25).

Figura 25. Digestor de microondas da Marca CEM – Modelo 2100.

Apesar dos digestores de microondas possuírem dispositivos de segurança, algumas amostras de sedimentos podem ser muito reativas devido às altas concentrações de matéria orgânica, carbonatos ou outros componentes da matriz que possam gerar gases e conseqüentemente altas pressões durante o aquecimento. Nesses casos, é recomendado utilizar a amostra mais reativa como controle de pressão ou utilizar massas menores de amostra, nunca inferiores a 0,10 g ou alternativamente aguardar a reação violenta cessar e então fechar o vaso digestor (U.S EPA, 1998).

4.8.2.1 Solubilização com HNO_3 (Método U.S EPA 3051a)

Digestão: Uma massa representativa de aproximadamente 0,5 g de amostra de sedimento foi transferida para os vasos de digestão de teflon. A digestão foi realizada em digestor de microondas utilizando $10 \pm 0,1$ mL de HNO_3 concentrado. O tempo de digestão foi de 10 minutos (175 ± 5 °C em aproximadamente $5,5 \pm 0,25$ minutos, permanecendo a 175 °C ± 5 °C por 4,5 minutos).

A figura 26 mostra a etapa de pesagem utilizando amostras de sedimentos secas a 103 – 105 °C e peneiradas adequadamente.

Figura 26. Pesagem de amostras em balança analítica de precisão de $\pm 0,01$ g.

Após a digestão por microondas, as amostras foram transferidas sob filtração para balão volumétrico de 50 mL ou tubo de polietileno com seguidas lavagens do resíduo retido no papel de filtro com água deionizada. Em seguida, o volume foi aferido com água deionizada até a marca.

A grande maioria das técnicas analíticas, em especial as que contam com nebulizadores pneumáticos, como ICP OES, requerem a amostra isenta de partículas em suspensão para evitar entupimentos no capilar do sistema de nebulização, em muitos casos, os entupimentos são irreversíveis. Portanto, é necessário realizar a operações de filtração. Os filtros de papel utilizados neste trabalho foram de filtragem rápida - marca Caal – N° de referência 1541.

Após a solubilização das amostras de sedimentos utilizando o método 3051a (HNO_3 ou $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$), o material sólido remanescente no filtro apresentou aspecto marrom escuro nas duas solubilizações, como mostra a figura 27.

Figura 27. Resíduo após solubilização parcial da amostra de sedimento (método U.S EPA 3051a).

Em contrapartida, após a solubilização do material de referência pelo método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$), o material remanescente apresentou aspecto límpido, conforme mostra a figura 28.

Figura 28. Resíduo após solubilização total da amostra de sedimento (método U.S EPA 3052).

Para as amostras digeridas pelo método 3051a, após a filtração e aferição do volume apresentaram aspecto límpido, como mostra a figura 29.

Figura 29. Aspecto de amostras digeridas pelo método U.S EPA 3051a ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$).

As soluções analíticas de referência para as curvas analíticas, os brancos, e amostras fortificadas foram processadas da mesma forma que as amostras.

Notas:

a) Para o elemento boro (B), as amostras digeridas foram armazenadas em tubos plásticos de polietileno para evitar a contaminação com o borossilicato do balão de vidro, como mostra a figura 30;

b) Para os elementos Ag e Sn, as amostras foram digeridas com a mistura de 9 mL de HNO_3 concentrado + 3 mL HCl concentrado para obter melhores níveis de recuperação e estabilidade dos analitos.

Figura 30. Amostras digeridas pelo método U.S EPA 3051a (HNO_3) para determinação de boro.

Esses tubos de polietileno podem conter amostras para determinação de todos os elementos, incluindo o boro. A opção por esses tubos plásticos graduados dispensa o uso de balões volumétricos de vidro borossilicato, principalmente quando há interesse no elemento boro e/ou foi usado HF na digestão. Os tubos devem permanecer imersos em solução de HNO_3 10% por um mínimo de 24 horas, para descontaminação e protonação (preenchimento dos sítios com H^+) para minimizar os efeitos de adsorção de metais traços nas paredes dos tubos.

4.8.2.2 Solubilização com HNO₃ e HCl (Método U.S EPA 3051a)

Digestão: Uma massa representativa de aproximadamente 0,5 g de amostra de sedimento foi transferida para os vasos de digestão de teflon[®]. A digestão foi realizada em digestor de microondas utilizando 9 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de HCl concentrado. O tempo de reação foi de 10 minutos (175 °C ± 5 °C em aproximadamente 5,5 ± 0,25 minutos, permanecendo a 175 °C ± 5 °C por 4,5 ± 0,25 minutos).

Após a digestão por microondas, as amostras foram transferidas sob filtração para balão volumétrico de 50 mL ou tubo de polietileno com seguidas lavagens do resíduo retido no papel de filtro com água deionizada. Em seguida, o volume foi aferido com água deionizada até a marca.

As soluções analíticas de referência para as curvas analíticas, os brancos, e amostras fortificadas foram processadas da mesma forma que as amostras.

4.8.2.3 Solubilização com HNO₃, HCl e HF (Método U.S EPA 3052)

Digestão: Uma massa representativa de aproximadamente de 0,5 g de amostra de sedimento foi transferida para os vasos de digestão de teflon[®]. A digestão foi realizada em digestor de microondas utilizando 9 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de HCl concentrado e 3 mL de HF concentrado. O tempo de reação foi de 10 minutos (175 °C ± 5 °C em aproximadamente 5,5 ± 0,25 minutos, permanecendo a 175 °C ± 5 °C por 4,5 ± 0,25 minutos).

Após a digestão por microondas, as amostras foram transferidas sob filtração para tubo de polietileno com seguidas lavagens do resíduo retido no papel de filtro com água deionizada. Em seguida, o volume foi aferido com água deionizada até a marca.

As soluções analíticas de referência para as curvas analíticas, os brancos, e material de referência foram processadas da mesma forma que as amostras.

O material de referência utilizado neste trabalho é de origem canadense e foi fornecido pelo NWRI - *National Water Research Institute - Environment Canada*, conforme a figura 31.

Figura 31. Material de referência certificado de sedimentos (WQB-3), Canadá.

4.8.2.4 Nitrogênio Kjeldahl Total e fósforo total

Digestão: Uma massa representativa de aproximadamente de 0,5 g de amostra de sedimento úmida (bruta) foi transferida para os tubos de digestão de vidro. A digestão foi realizada com solução digestora (ácido sulfúrico + sulfato de potássio e óxido de mercúrio) com aquecimento em bloco digestor (sistema convencional). O

tempo de reação foi de 180 °C por 120 minutos e 360 °C por 220 minutos, até formação de fumos brancos conforme figura 32.

Figura 32. Digestão de amostras de sedimentos para determinação de NKT e PT.

As soluções analíticas de referência para as curvas analíticas, os brancos, e amostras fortificadas foram processadas da mesma forma que as amostras.

A figura 33 mostra que houve reação completa pela formação de um resíduo branco no fundo do tubo de digestão. O resíduo foi redissolvido com uma pequena quantidade de água deionizada e aquecimento brando no próprio bloco digestor. O extrato foi transferido para balão volumétrico e o volume aferido para 50 mL com água deionizada.

Figura 33. Reação completa de amostras de sedimentos digeridas para NKT e PT.

4.8.3 Digestão de tecido biológico

Neste trabalho, a metodologia utilizada para preparação de amostras de tecido biológico (ostras) baseou-se nos métodos analíticos recomendados pelo FDA (do inglês, Food Drugs and Administration-USA) denominados *“Elemental Analysis Manual for Food and Related Products”*.

Os tecidos biológicos das ostras foram retirados de cada lote e armazenados em frascos de polietileno, previamente descontaminados com solução de HNO_3 10%, e em seguida as amostras foram congeladas até o momento da análise, observando os prazos de validade dos parâmetros (figura 34).

Figura 34. Amostras de ostras congeladas no interior do frasco de polietileno.

No momento da análise, as amostras congeladas foram descongeladas à temperatura ambiente (figura 35). Após essa etapa, uma massa representativa da amostra foi homogeneizada em gral de ágata (figura 36). Em seguida, uma massa representativa foi adicionada ao vaso de teflon[®] e em seguida liofilizada por aproximadamente 12 horas (figura 37).

Uma das grandes vantagens de liofilizar amostras biológicas como ostras, peixes, vísceras, mexilhões, é que este processo desidrata e reduz a massa do tecido biológico, tornando o ataque ácido mais eficiente.

Alguns procedimentos encontrados na literatura utilizam massa bruta, nesse caso, é necessário o uso de digestores de microondas que possam operar à alta pressão, em geral, cerca de 800 psi é a pressão mais alta requerida para essas amostras biológicas. O controle de pressão e temperatura deve ser rigoroso nesses casos (U.S FDA, 2002).

Figura 35. Amostras de ostras descongeladas no momento da análise.

Nota: Após o descongelamento das amostras de ostras à temperatura ambiente é recomendado desprezar a fase aquosa remanescente no frasco.

Figura 36. Amostras de ostras homogeneizadas em gral de ágata.

Após a homogeneização do tecido biológico, as amostras foram liofilizadas (*overnight*) como mostra a figura 37 por mínimo de 12 horas.

Figura 37. Liofilização das amostras de ostras.

Digestão: Cerca de 0,5 – 1,0 de amostra de amostra de ostra bruta (massa bruta) foi adicionado ao frasco reacional de teflon[®] e adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado. A digestão foi realizada com aquecimento por microondas com tempo total de reação de 25 minutos. O programa de aquecimento utilizado está descrito na tabela 20.

Tabela 20. Programa de aquecimento utilizado para digestão de ostras liofilizadas.

Programa de Aquecimento			
Estágios	1	2	3
Máxima potência (watts)	300	600	1.000
Pressão (psi)	70	70	70
Tempo de reação (min)	5	10	10

Os extratos digeridos foram transferidos para tubos graduados de polietileno de 50 mL e o volume aferido com água deionizada, conforme figura 38. O aspecto límpido do extrato digerido indica a eficiência da digestão.

Figura 38. Aspecto do extrato das amostras de ostras digeridas.

As soluções analíticas de referência para as curvas analíticas, os brancos e material de referência foram processados da mesma forma que as amostras.

O material de referência de ostras utilizado neste trabalho foi fornecido pelo NIST - National Institute of Standards and Technology - USA (figura 39).

Figura 39. Material de referência certificado de ostras (NIST - 1566b), Estados Unidos.

4.8.4 Determinação do conteúdo de água

Sedimentos recém coletados contêm geralmente cerca de 30 a 95% em massa de água. O teor de umidade é uma importante informação para corrigir para base seca os valores de concentrações de constituintes que foram determinados na base úmida (bruta). Alguns trabalhos sobre sedimentos com alto teor de água, apontam o uso do teor de umidade para correção do conteúdo de sais e permite fazer medidas de sedimentação para estudar taxas de acumulação (mm/ano) (UNEP, 1995).

Neste trabalho, a determinação do conteúdo de água (umidade) foi realizada pesando-se de 25 a 50 g de amostra úmida (bruta) em uma cápsula de porcelana, teflon[®] ou outro material adequado. As amostras foram secas a 103 – 105 °C em estufa por 24 h ou até massa constante. Após a secagem, as amostras foram

esfriadas em dessecador até atingirem a temperatura ambiente. O teor de umidade de cada amostra foi determinado gravimetricamente.

4.8.5 Análise granulométrica

Neste trabalho, 2 métodos para determinação granulométrica foram utilizados. Um conservativo (sem oxidação da matéria orgânica), denominado de método por peneiramento e outro através do método por pipetagem (com oxidação da matéria orgânica).

método por peneiramento: cada amostra de sedimento foi quarteada até a obtenção de uma porção (úmida) de aproximadamente 100 g e secas em estufa a 103 – 105 °C por mínimo de 12 horas. Em seguida, as amostras foram peneiradas em um peneirador vibratório com peneiras de malha quadrada conforme norma ABNT-NM-ISO 3310/1997. A balança calibrada utilizada tem sensibilidade de 0,01g.

método por pipetagem: o método utilizado neste trabalho está descrito na Norma CETESB, L6.160 – Determinação da distribuição granulométrica. Uma alíquota do sedimento úmido foi tratada com HCl (dissolução de carbonatos) e H₂O₂ (oxidação da matéria orgânica) e filtrada. O material retido no papel de filtro foi seco a 60 °C. Após essa etapa, a amostra foi pesada e macerada. A fim de evitar floculação da amostra, foi adicionado hexametáfosfato de sódio. A amostra foi então, homogeneizada com agitador mecânico por 30 minutos e o volume aferido para 1000 mL com água deionizada em proveta graduada. Em seguida, procedeu-se a pipetagem que se trata de um método que se baseia na velocidade de decantação das partículas segundo a lei de Stokes.

4.8.6 Determinação dos elementos

Os equipamentos utilizados neste trabalho para as determinações são descritos a seguir.

4.8.6.1 Análise elementar de carbono

O método baseia-se na combustão que ocorre a 925 °C em presença de oxigênio puro, onde o carbono é transformado em CO₂. Os gases formados são arrastados por gás hélio e separados por uma coluna cromatográfica e medidos num detector de condutividade térmica (TCD).

Neste trabalho, carbono na forma elementar foi determinado na Central Analítica do Instituto de Química da USP. O equipamento utilizado foi o analisador elementar - modelo Elemental Analyser 2400 A, da marca Perkin Elmer Instruments, Estados Unidos (figura 40).

Figura 40. Analisador de CHN, marca Perkin Elmer, modelo 2400A.

4.8.6.2 Determinação de metais por ICP OES

As determinações dos metais Al, Ag, B, Be, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Sn, Ti, Tl, V e Zn foram realizadas por espectrometria de emissão atômica óptica com plasma de argônio - ICP OES.

Os equipamentos de ICP OES utilizados foram:

a) Espectrômetro de Emissão Atômica de análise seqüencial com vista radial, modelo Modula, da marca Spectro Co., Alemanha (figura 41).

Figura 41. ICP OES com vista radial, marca Spectro, modelo MODULA, Alemanha.

As condições de operação do ICP OES foram:

- altura da zona de observação: 12 mm;
- fluxo de gás argônio refrigerante: 12 L/min;
- fluxo de gás argônio auxiliar: 1,2 L/min;
- fluxo de gás argônio de arraste: 1,0 L/min;
- velocidade da solução no nebulizador: 1,5 mL/min;
- fonte de radiofrequência (RF): 27 MHz;
- potência: 1200 W.

b) Espectrômetro de Emissão Atômica de análise simultânea com vista axial de modelo CIROS CCD, da marca Spectro Co., Alemanha (figura 42).

Figura 42. ICP OES com vista axial, marca Spectro, modelo CIROS CCD, Alemanha.

As condições de operação do ICP OES foram:

- fluxo de gás argônio refrigerante: 1,2 L/min;
- fluxo de gás argônio auxiliar: 1,0 L/min;
- fluxo de gás argônio de arraste: 1,0 L/min;
- velocidade da solução no nebulizador: 1,5 mL/min;
- fonte de radiofrequência (RF): 27 MHz;
- potência: 1400 W.

A escolha das linhas de emissão foi feita com observância do comportamento dos concomitantes das amostras (interferências) e as sensibilidades requeridas para cada elemento determinado.

4.8.6.3 Determinação de metais por ET AAS

As determinações dos metais As e Se foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS).

O equipamento de ET AAS utilizado foi o Espectrômetro de Absorção Atômica de análise simultânea, modelo SIMAA-6000, da marca Perkin Elmer Instruments, com corretor *Zeeman* e de aquecimento transversal (THGA), figura 43.

Figura 43. Forno de grafite simultâneo, marca Perkin Elmer, modelo SIMAA 6000, Estados Unidos.

Os métodos empregados para determinação de As e Se usados foram:

- modificador químico: 5 μg Pd + 3 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;
- temperatura de pirólise: 1300 $^{\circ}\text{C}$;
- temperatura de atomização: 2000 $^{\circ}\text{C}$.

As temperaturas mais adequadas para as amostras de sedimentos em estudo foram selecionadas após estudo com curvas de pirólise e atomização.

4.8.6.4 Determinação de mercúrio por CV AAS

A determinação de Hg foi realizada por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio - CV AAS.

A solução redutora utilizada foi de cloreto estanoso, SnCl_2 a 1,1 % (v/v) em meio HCl. A solução carregadora utilizada foi HCl 3% (v/v). As medições foram efetuadas numa cela de quartzo de aproximadamente 27 cm.

O equipamento utilizado foi o Mercury Analysis System – marca Perkin Elmer Instruments, modelo FIMS 100, com sistema de injeção em fluxo (FIAS), conforme figura 44.

Figura 44. Sistema FIA para determinação de Hg, marca Perkin Elmer, modelo FIMS 100, Estados Unidos.

4.8.6.5 Determinação de constituintes inorgânicos

Para as determinações das séries nitrogenadas, fosforadas e ânions foram utilizados métodos colorimétricos automáticos.

O equipamento utilizado foi o auto-analisador modelo San Plus System, da marca Skalar Co., Holanda, conforme figura 45.

Figura 45. Auto analisador (auto-analyzer), marca Skalar, San Plus System, Holanda.

Os métodos colorimétricos utilizados foram:

Nitrogênio Kjeldahl: método *Bertelot* modificado – a amônia é clorada para formar monocloramina, que reage com o salicilato de sódio formando o composto 5-aminosalicilato de cor verde. A medição colorimétrica foi efetuada a 660 nm.

Orto (fosfato) e fósforo total: método do molibdato de amônio – o molibdato de amônio e o tartarato de amônio e potássio reagem em soluções fracamente ácidas para formar o complexo antimônio-fosfo-molibdato. A medição colorimétrica foi efetuada a 880 nm.

Nitrogênio nitrito: método da sulfanilamida e a-naftiletilenodiamina – ocorre a diazotação da sulfanilamida pelo nitrito em condições ácidas. O sal de diazônio formado reage com a-naftiletilenodiamina dicloridrato formando composto roxo-avermelhado. A medição colorimétrica foi efetuada a 540 nm.

Nitrogênio nitrato: método da redução em coluna de cádmio – a amostra é conduzida para uma coluna redutora de cádmio, onde o nitrato é convertido a nitrito. A reação ocorre pela diazotação da sulfanilamida pelo nitrito em condições ácidas. O sal de diazônio formado reage com a-naftiletilenodiamina dicloridrato para formar um composto roxo-avermelhado. A medição colorimétrica foi efetuada a 540 nm. Para se conhecer o valor da concentração de nitrato é necessário subtrair da concentração de nitrito que foi determinado em separado em um outro canal do equipamento.

Cloreto: método do tiocianato – o anion tiocianato (SCN^-) é liberado do tiocianato de mercúrio (HgSCN) pela formação de uma solução não ionizada de cloreto de mercúrio. Com a presença de íons férricos, o tiocianato livre (SCN^-) forma complexo vermelho. A medição colorimétrica foi efetuada a 490 nm.

4.8.7 Liofilização de tecido biológico

As amostras de tecido biológico (ostras) foram desidratadas por liofilização utilizando o liofilizador, modelo Apparatus, marca EC Apparatus Inc, Estados Unidos, conforme a figura 46.

Figura 46. Liofilizador, modelo Apparatus, marca EC Apparatus Inc, Estados Unidos.

4.8.8 Parâmetros de campo

Os parâmetros de campo foram determinados utilizando equipamentos fornecidos pela CETESB:

- a) marca WTW – modelo TA 197: determinação de pH e E_H ;
- b) marca WTW – modelo OXI 197: determinação de oxigênio dissolvido (O.D.);
- c) marca WTW – modelo LF 197: determinação de condutividade.

A figura 47 mostra os três equipamentos, medidor de pH e E_H , medidor de O.D. e condutímetro.

Figura 47. Medidores de parâmetros de campo (E_H , pH, oxigênio dissolvido, condutividade).

As devidas calibrações dos equipamentos foram efetuadas pelos técnicos da CETESB com soluções de calibração certificadas.

4.8.9 Purificação de água para análise

Todas as soluções analíticas e diluições foram preparadas com água deionizada (>18 megaohm) obtida por purificador de água da marca USF Elga®, modelo Maxima Ultra Pure Water, Inglaterra. (figura 48).

Figura 48. Purificador de água marca USF Elga®, modelo Maxima Ultra Pure Water, Inglaterra.

5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

5.1 Tratamento estatístico

No presente estudo, para interpretação dos dados analíticos obtidos foram aplicados métodos estatísticos utilizando-se programas como Excel (Microsoft Office), Minitab 14 (*trial version*) e SPSS (Statistical Package for the Social Sciences).

■ **Estatística descritiva:** baseia-se na análise exploratória de dados para identificar, por exemplo, anomalias de dados obtidos em um determinado estudo que não seguem a tendência geral dos demais, dispersão, entre outros. A análise é feita por meio de gráficos, tabelas, medidas de tendência central, entre outros. Neste estudo, foram utilizados:

Gráficos: os gráficos de barras gerados pelo Excel (Microsoft) demonstram as comparações das informações de mesma natureza permitindo uma visão global das variações;

Boxplot: na identificação de dados anômalos (*outliers*) foram utilizadas representações de *boxplot* para permitir a visualização com base nos valores mínimos e máximos, mediana e nos percentis. Se houver valores anômalos, esses aparecerão fora do gráfico. No entanto, mesmo que a detecção de dados possa indicar possíveis erros na etapa de coleta da amostra, na preparação da amostra, transcrição de dados ou durante a análise instrumental, a exclusão de um dado anômalo pode não ser um procedimento correto, dependendo das circunstâncias, cabe ao analista decidir se aquele valor tem sua importância no conjunto de dados (CUNHA *et al*, 2002). Neste trabalho, as representações *boxplot* foram geradas pelo programa Minitab 14;

Percentil: o percentil é uma medida de classificação segundo a posição na distribuição de frequência. O p -ésimo percentil tem no mínimo $p\%$ dos valores e indica valores que estão abaixo daquele ponto e no mínimo $(100 - p\%)$ dos valores que estão acima. O percentil foi calculado pelo programa Excel (Microsoft);

Limites mínimos e máximos (*lower bound & upper bound*): indicam o intervalo mínimo e máximo em que a média se encontra. Para calcular esses limites foi utilizado o programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) com 95% de intervalo de confiança.

■ **Análise multivariada:** aplicou-se a análise de agrupamentos cujos resultados foram gerados pelo programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences).

Análise de agrupamentos: de acordo com Hair *et al* (2005), a análise de agrupamentos (*clusters analysis*) é o nome para um grupo de técnicas multivariadas que tem por finalidade primária agregar objetos (amostras ou outras entidades) com base nas características que eles possuem. A análise de agrupamentos consiste na classificação de objetos por similaridades. Os agrupamentos resultantes devem exibir elevada homogeneidade interna (dentro dos agrupamentos) e elevada heterogeneidade externa (entre agrupamentos). Assim, se a classificação for bem sucedida, os objetos dentro dos agrupamentos estarão próximos quando representados graficamente e diferentes agrupamentos estarão distantes.

Para medir a similaridade ou dissimilaridade, neste trabalho foi utilizada a distância euclidiana entre cada par de observações. Ao optar-se por distância como medida, sabe-se que as menores distâncias indicam maior similaridade.

Após a definição da medida de similaridade, temos de desenvolver um procedimento para formar os agrupamentos. Uma das técnicas é a utilização do agrupamento hierárquico que interliga os objetos (amostras) por suas associações e que pode ser representado por uma árvore (*tree*) ou um dendograma, para melhor visualização espacial das semelhanças.

Os métodos de agrupamentos mais usados são: o vizinho mais próximo, o vizinho mais afastado e o método WARD (método da variância mínima). Embora não haja nenhum método definitivo, neste trabalho o método WARD foi selecionado. O método WARD é atraente por basear-se numa medida com forte apelo estatístico e por grupos que possuem uma alta homogeneidade interna.

Para interpretação dos dados obtidos e avaliação dos resultados analíticos dividiu-se a análise de agrupamentos em duas variáveis considerando-se:

⇒ pontos de coleta;

⇒ concentrações dos vários elementos estudados.

Na literatura vamos encontrar outros nomes para análise de agrupamentos como análise Q, construção de tipologia, análise de classificação e taxonomia numérica. Essa variação de nomes deve-se à sua aplicabilidade nas mais diversas áreas da medicina, economia, sociologia, entre outras.

■ **Teste t – pareado:** o teste – t pareado é uma ferramenta estatística muito utilizada quando se deseja comparar valores de pares de dados obtidos de dois conjuntos de amostras. Os pares podem ser oriundos de diferentes locais de amostragem, de um mesmo ponto de coleta, de resultados de concentrações para testes de similaridades entre métodos, entre outros.

Neste trabalho, o t-pareado foi utilizado para comparação entre duas metodologias. Se não há diferenças estatisticamente significantes entre as médias no intervalo de confiança selecionado, os métodos comparados são considerados equivalentes entre si. Os resultados foram gerados pelo programa SPSS.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Métodos de solubilização de amostras

Neste estudo, como controle do processo analítico foram utilizados materiais de referência e estudos de recuperação pela adição de quantidades conhecidas de analito nas amostras de sedimentos. Em complemento, para fins de comparação e avaliação de metodologias foram utilizadas as duas opções de solubilização de amostras recomendadas pelo 3051a, com ácido nítrico e com a mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico.

6.1.1 Resultados obtidos para materiais de referência

Nas tabelas de 21 a 25 estão apresentados os resultados obtidos para os valores de materiais de referência de metais em tecido biológico e sedimentos.

Tabela 21. Resultados para o material de referência de ostras – IEA para $n = 3$.

Metais	Técnicas Analíticas	IEA informado (mg.kg^{-1})	IEA média (mg.kg^{-1})	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Crômio	ICP OES ¹	2,50	3,23	4,56	129
Cobre	ICP OES ¹	9,15	9,65	0,46	106
Níquel	ICP OES ¹	2,30	2,02	4,55	87,8
Zinco	ICP OES ¹	32,1	33,1	5,16	103

1: ICP OES com vista axial.

Tabela 22. Resultados para o material de referência certificado de ostras – NIST 1566b para $n = 3$.

Metais	Técnicas Analíticas	NIST 1566 certificado (mg.kg^{-1})	NIST 1566 média (mg.kg^{-1})	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Antimônio	ICP OES ¹	$0,011 \pm 0,002$	0,013	12,7	100
Arsênio	ET AAS ²	$7,65 \pm 0,65$	5,75	8,6	82,1
Cobre	ICP OES ¹	$71,6 \pm 1,6$	75,2	1,4	103
Mercúrio	CV AAS ³	$0,0371 \pm 0,0013$	0,0340	0,8	91,6
Selênio	ICP OES ¹	$2,06 \pm 0,15$	1,51	8,0	79,1
Zinco	ICP OES ¹	1.424 ± 46	1.555	3,4	106

1: ICP OES com vista axial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

Os valores de recuperação de metais em tecidos de ostras apresentaram valores satisfatórios de recuperação dentro da faixa de 75 – 125% recomendada para metais (U.S EPA, 1996).

Tabela 23. Resultados para o material de referência certificado de sedimento – WQB-3, solubilização total - U.S EPA 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) para $n = 3$.

Metais	Técnicas Analíticas	WQB-3 certificado (mg.kg^{-1})	WQB-3 média (mg.kg^{-1})	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Arsênio	ET AAS ²	20,3	20,4	0,07	100
Berílio	ICP OES ¹	1,64	1,60	0,02	97,6
Crômio	ICP OES ¹	89,0	81,8 (a)	0,78	103
Cobalto	ICP OES ¹	13,6	11,0	2,85	80,9
Cobre	ICP OES ¹	61,7	55,8	2,41	90,4
Chumbo	ICP OES ¹	177	146	2,61	82,5
Estanho	ICP OES ¹	14,6	15,1	0,03	103
Ferro	ICP OES ¹	56.000	49.420	0,70	88,3
Manganês	ICP OES ¹	1.173	829	0,03	70,7
Mercúrio	CV AAS ³	3,03	3,04	0,70	100
Níquel	ICP OES ¹	58,1	60,1	0,03	103
Prata	ICP OES ¹	1,92	2,38	0,08	123
Titânio	ICP OES ¹	2.341	2.661(a)	1,23	91,8
Vanádio	ICP OES ¹	53,8	52,3	0,59	97,2
Zinco	ICP OES ¹	1.289	1.206	0,13	93,6

1: ICP OES com vista axial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

Os valores de recuperação de metais para solubilização total das amostras de sedimento apresentaram valores de recuperação dentro da faixa de 75 – 125% recomendada para metais para a maioria das espécies estudadas, exceto para o elemento Mn que apresentou recuperação inferior a 75%.

Tabela 24. Resultados para o material de referência certificado de sedimento – WQB-3, solubilização parcial – U.S EPA 3051a (HNO₃) para n = 3.

Metais	Técnicas Analíticas	WQB-3 não-certificado (mg.kg ⁻¹)	WQB-3 média (mg.kg ⁻¹)	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Alumínio	ICP OES ¹	35.645	27.040	0,30	76,0
Antimônio	ICP OES ¹	1,21	1,14	0,03	94,2
Bário	ICP OES ¹	220	143	0,32	65,0
Berílio	ICP OES ¹	1,37	1,00	0,47	73,0
Boro	ICP OES ¹	55,6	49,2	0,34	88,4
Crômio	ICP OES ¹	105	77,2	0,19	73,5
Cobalto	ICP OES ¹	13,4	11,5	0,40	82,4
Cobre	ICP OES ¹	80,8	59,1	0,55	73,7
Chumbo	ICP OES ¹	242	207	0,12	86,0
Estanho	ICP OES ¹	21,1	17,3 (a)	5,93	82,0
Ferro	ICP OES ¹	58.215	34.560	5,03	59,4
Manganês	ICP OES ¹	1.207	794	0,14	66,4
Molibdênio	ICP OES ¹	1,66	1,00	0,1	60,0
Níquel	ICP OES ¹	53,8	41,5	0,24	77,1
Prata	ICP OES ¹	1,69	1,86 (a)	4,55	109
Titânio	ICP OES ¹	513	316	0,53	61,6
Vanádio	ICP OES ¹	76,5	48,0	0,39	63,0
Zinco	ICP OES ¹	1.407	1.158	0,13	84,0

1: ICP OES com vista axial.

(a) Adição de HCl para estabilização do elemento.

Tabela 25. Resultados para o material de referência certificado de sedimento – WQB-3, solubilização parcial - U.S EPA 3051a (HNO₃ + HCl) para n = 3.

Metais	Técnicas Analíticas	WQB-3 não-certificado (mg.kg ⁻¹)	WQB-3 média (mg.kg ⁻¹)	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Alumínio	ICP OES ¹	35.645	27.040	0,30	76,0
Antimônio	ICP OES ¹	1,21	1,14	0,04	94,2
Crômio	ICP OES ¹	105	67,4	1,45	79,8
Cobalto	ICP OES ¹	13,4	10,3	0,83	76,9
Cobre	ICP OES ¹	80,8	71,5	0,38	88,5
Chumbo	ICP OES ¹	242	183	0,83	75,0
Estanho	ICP OES ¹	21,1	20,3	2,59	96,3
Ferro	ICP OES ¹	56.000	49.420	2,39	81,5
Manganês	ICP OES ¹	1.207	1.136	0,84	94,1
Níquel	ICP OES ¹	53,8	40,3	0,17	74,9
Prata	ICP OES ¹	1,69	1,49	1,60	88,2
Zinco	ICP OES ¹	1.407	1.254	0,30	89,1

1: ICP OES com vista axial.

Nota: Os valores das concentrações do material de referência (WQB-3) descritos nas tabelas 24 e 25 foram fornecidos pelo National Water Research Institute e são chamados de recuperáveis (recoverable) ou metais ambientalmente disponíveis.

Os valores de concentração fornecidos pelo material de referência WQB-3 para solubilização parcial apresentam duas particularidades, conforme descrito no certificado de análise que acompanha o material de referência:

- são considerados pelo fornecedor Canadense como sendo valores não-certificados. O analista deve estar ciente que esses valores são apenas orientadores para acompanhamento da conduta analítica;
- os valores foram gerados utilizando um método de solubilização da amostra numa condição mais oxidante ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) e com auxílio de um complexante (HCl). Em seguida, a amostra foi submetida a uma temperatura de 200°C por 15 minutos em digestor de microondas de alta pressão. Essas condições são bem diferentes e mais enérgicas em relação as que o material de referência foi submetido nesse estudo de recuperação (método U.S EPA 3051a).

Essas duas particularidades são fortes evidências que explicam porque alguns elementos como Cr (73,5%), Cu (73,7%), Fe (59,4%), Mn (66,4%), Mo (60,0), Ti (61,6%) e V (63,0%) apresentaram recuperações abaixo da faixa de 75 – 125% recomendada para metais.

Na solubilização com a mistura HNO_3 e HCl , os valores de recuperação para Cr (76,0%), Cu (88,5%), Fe (81,5%) e Mn (94,1%) atenderam a meta de recuperação 75 – 125%. O uso de HCl que promove a estabilização de muitos elementos como Ag, Cr, Fe e Sn na presença do íon Cl^- pela formação de seus complexos. E, devido às condições mais enérgicas do meio reacional, pela formação de cloreto de nitrosila (NOCl), a recuperação dos metais pode ser alcançada.

Figura 49. Níveis de recuperação de metais no material de referência WQB-3 para os diferentes métodos de solubilização.

Notas:

- a) A mistura $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ refere-se ao método U.S EPA 3052;
- b) A mistura $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ refere-se ao método U.S EPA 3051a (alternativo);
- b) O uso somente de HNO_3 refere-se ao método U.S EPA 3051a.

Levando-se em consideração que o material de referência (WQB-3) não possui seus valores certificados para solubilização parcial, ensaios de recuperação (*matrix spike*) foram efetuados para melhor avaliar os níveis de recuperação.

6.1.2 Resultados de recuperação em amostras de sedimentos fortificadas

Os resultados das amostras de sedimentos fortificadas pela adição de analito são mostrados nas tabelas 26 a 28.

Tabela 26. Resultados das amostras de sedimentos fortificadas - solubilização parcial – U.S EPA 3051a (HNO₃) para n = 3.

Metais	Técnicas Analíticas	Fortificação (mg)	Valor recuperado (mg)	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Bário	ICP OES ¹	1,0	0,90	0,5	90,0
Berílio	ICP OES ¹	0,4	0,38	0,4	93,8
Boro	ICP OES ¹	2,0	2,00	0,8	100
Crômio	ICP OES ¹	1,0	0,90	0,5	89,9
Cobalto	ICP OES ¹	1,0	0,91	0,5	91,1
Cobre	ICP OES ¹	1,0	1,03	0,4	103
Chumbo	ICP OES ¹	2,0	1,85	1,6	92,5
Estanho	ICP OES ¹	5,0	4,42	0,4	88,5
Manganês	ICP OES ¹	1,0	1,22	0,2	122
Molibdênio	ICP OES ¹	2,0	2,01	0,1	100
Níquel	ICP OES ¹	1,0	0,75	0,5	75,0
Selênio	ET AAS ²	0,010	0,008	8,6	80,0
Titânio	ICP OES ¹	4,0	4,40	1,7	110
Vanádio	ICP OES ¹	2,0	1,93	0,4	96,4
Zinco	ICP OES ¹	1,0	0,99	0,9	99,0

1: ICP OES com vista axial; 2: Forno de grafite.

Tabela 27. Resultados das amostras de sedimentos fortificadas - solubilização parcial – U.S EPA 3051a (HNO₃ + HCl) para n = 3.

Metais	Técnicas Analíticas	Fortificação (mg)	Valor recuperado (mg)	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Bário	ICP OES ¹	1,0	0,83	0,4	83,3
Berílio	ICP OES ¹	0,4	0,38	0,5	95,3
Boro	ICP OES ¹	2,0	1,93	2,0	96,5
Crômio	ICP OES ¹	1,0	0,91	0,2	91,0
Cobalto	ICP OES ¹	1,0	0,88	1,9	87,8
Cobre	ICP OES ¹	1,0	0,97	2,5	96,8
Chumbo	ICP OES ¹	2,0	1,69	0,5	84,7
Estanho	ICP OES ¹	5,0	4,42	0,1	88,4
Manganês	ICP OES ¹	1,0	1,20	2,5	120
Níquel	ICP OES ¹	1,0	0,82	0,1	82,0
Titânio	ICP OES ¹	4,0	3,52	0,2	88,0
Vanádio	ICP OES ¹	2,0	1,95	0,2	97,6
Zinco	ICP OES ¹	1,0	1,03	0,4	103

1: ICP OES com vista axial.

Os valores de recuperação nas amostras fortificadas com metais apresentaram valores de recuperação dentro da faixa de 75 – 125% recomendada para metais (U.S EPA, 1996). Portanto, fica demonstrado que os concomitantes presentes nas amostras de sedimentos não causam interferências positivas ou negativas significantes sobre os elementos estudados, com respeito a solubilização parcial e quantificação utilizadas.

Tabela 28. Resultados para amostras de sedimentos solubilizadas com H_2SO_4 para $n = 3$.

Parâmetros	Técnicas Analíticas	Fortificação (mg)	Valor recuperado (mg)	% Desvio-padrão (entre replicatas)	% Recuperação
Nitrogênio Kjeldahl	colorimetria ¹	1,00	1,18	1,29	118
Fósforo Total	colorimetria ¹	1,00	0,99	1,79	99,0

1: método colorimétrico automático (auto-analyzer).

Os valores de recuperação nas amostras fortificadas com nitrogênio e fósforo apresentaram valores aceitáveis de recuperação dentro da faixa de 80 – 120% (APHA, 1992). Portanto, fica demonstrado que os concomitantes presentes nas amostras de sedimentos não causam interferências significantes sobre as espécies estudadas, com relação à solubilização e quantificação utilizadas.

6.1.3 Comparação dos métodos de solubilização parcial para amostras de sedimentos

Para comparar os resultados de metais obtidos nas amostras de sedimentos solubilizadas com HNO_3 e HNO_3 e HCl (Apêndice A) foi aplicado o teste t-pareado para alguns metais com o uso do programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences). Os valores anômalos (*outliers*) foram excluídos utilizando as representações em *boxplot* (Apêndice C).

Tabela 29. Comparação entre os métodos de solubilização parcial para amostras de sedimentos.

Metais	G.L (n-1)	Médias das concentrações		Erro padrão (médias)	T _{calculado}	T _{tabelado}	Hipótese
		HNO_3	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$				
Al	14	26.535	28.825	1.695	-1,352	2,145	H_0
B	15	87,9	114	5,38	-4,876	2,131	H_0
Ba	15	25,6	23,2	1,44	1,635	2,131	H_0
Cr	14	27,8	29,8	1,14	-1,685	2,145	H_0
Co	15	6,56	6,61	0,21	-0,251	2,131	H_0
Cu	15	10,7	12,1	0,46	-3,068	2,131	H_0
Fe	15	30.894	31.966	737	-1,454	2,131	H_0
Mn	15	290	317	10,7	-2,516	2,131	H_0
Ni	13	11,6	12,3	0,43	-1,527	2,160	H_0
Ti	15	339	423	30,7	-2,719	2,131	H_0
V	13	36,7	36,6	1,43	-0,085	2,160	H_0
Zn	15	61,9	63,8	1,17	-1,609	2,131	H_0

Notas:

a) H_0 é chamada de hipótese de nulidade, evidenciando que não há diferenças estatisticamente significantes entre as médias;

b) Limite do intervalo de confiança da diferença a 95%.

Para os metais Al, B, Ba, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn, os valores obtidos para t-calculado foram menores que os valores de t-tabelado a um limite de intervalo de confiança de 95%. Portanto, conclui-se que não foram observadas diferenças significantes entre as médias, ou seja, são métodos equivalentes.

6.2 Determinações analíticas nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP)

As determinações analíticas das amostras de sedimentos constituíram-se de estudos para avaliar as concentrações de elementos distribuídas nas frações total e fina, conhecimento das concentrações de metais utilizando a solubilização total e parcial das amostras e outros constituintes.

6.2.1 Distribuição de metais nas frações total e fina nas amostras de sedimentos

Os valores das concentrações de metais encontrados nas frações total e fina são apresentados em formato de tabela (Apêndice A) e graficamente nas figuras de 50 a 61.

A campanha 1 de agosto de 2004 é representada no gráfico pela letra a, enquanto que a campanha 2 de fevereiro de 2006 é representada pela letra b.

Figura 50. Médias (n=3) das concentrações de alumínio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 51. Médias (n=3) das concentrações de bário nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 52. Médias (n=3) das concentrações de boro nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 53. Médias (n=3) das concentrações de cobalto nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos amostrais das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 54. Médias (n=3) das concentrações de cobre nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 55. Média (n=3) das concentrações de crômio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 56. Médias (n=3) das concentrações de ferro nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 57. Médias (n=3) das concentrações de manganês nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 58. Médias (n=3) das concentrações de níquel nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 59. Médias (n=3) das concentrações de titânio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 60. Médias (n=3) das concentrações de vanádio nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 61. Médias (n=3) das concentrações de zinco nas frações total e fina de sedimento distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Neste estudo para avaliar as concentrações distribuídas nas frações total (<2,00 mm) e fina (<63 µm) nas campanhas 1 e campanha 2, observou-se que:

- a fração fina tende a incorporar mais metais que a fração total para a maioria das amostras analisadas;
- em alguns casos, as concentrações obtidas na fração total apresentaram-se superiores em relação à fração fina e isso provavelmente se deve ao fator homogeneidade. Embora as amostras sejam devidamente homogeneizadas durante a fase de preparação, os metais provavelmente se distribuem de forma irregular nas partículas do sedimento;
- outros casos apresentaram concentrações similares entre as frações total e fina e isso provavelmente se deve ao fato dos sedimentos serem praticamente todos de granulometria fina. Na análise granulométrica, excetuando-se o ponto 1-a, onde houve mais variações da distribuição das frações, os demais pontos de

coleta apresentaram amostras de sedimentos de composição predominantemente siltico-argilosa (Apêndice A).

Considerando que os métodos de digestão de amostras são empíricos, dentre muitos resultados obtidos, mesmo em uma série de replicatas, podem se apresentar como valores anômalos (*outliers*). Esses chamados *outliers* ocorrem também devido à forma irregular de como o elemento se distribui na fração sólida. Outro fator é sem dúvida o tamanho da partícula. Segundo Nomura (2006), o tamanho da partícula é uma das características físicas de maior importância em um material sólido, uma vez que o tamanho da partícula afeta fortemente a sua homogeneidade. Para se ter êxito na obtenção de materiais de referência com alta homogeneidade são requeridas partículas inferiores a 10 µm de tamanho.

6.2.2 Solubilização parcial e total das amostras de sedimentos

Neste estudo foram utilizados dois métodos de solubilização de amostras de sedimentos. Um método de solubilização parcial com HNO₃ (U.S EPA 3051a) e outro de solubilização total com a mistura HNO₃ + HCl + HF (U.S EPA 3052) na fração total (<2,00 mm).

O conhecimento da concentração obtida na solubilização total de um dado elemento pode ser uma importante informação numa avaliação ambiental, pois permite diferenciá-lo das chamadas concentrações parciais (móveis). Assim, pode-se estabelecer se há influência antrópica ou se os valores encontrados são constituintes naturais da amostra (MARQUEZ, 2001).

Os valores encontrados são apresentados em formato de tabela (Apêndice A) e graficamente abaixo nas figuras de 62 a 74.

A campanha 1 de agosto de 2004 é representada no gráfico pela letra a, enquanto que a campanha 2 de fevereiro de 2006 é representada pela letra b.

Figura 62. Médias ($n=3$) das concentrações de alumínio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 63. Médias ($n=3$) das concentrações de arsênio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 64. Médias (n=3) das concentrações de bário nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 65. Médias (n=3) das concentrações de boro nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 66. Médias (n=3) das concentrações de cobalto nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 67. Médias (n=3) das concentrações de crômio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 68. Médias ($n=3$) das concentrações de cobre nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 69. Média ($n=3$) das concentrações de ferro nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 70. Média (n=3) das concentrações de manganês nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 71. Médias (n=3) das concentrações de níquel nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 72. Médias (n=3) das concentrações de titânio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 73. Médias (n=3) das concentrações de vanádio nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Figura 74. Médias (n=3) das concentrações de zinco nas amostras de sedimentos solubilizadas pelos métodos 3051a (HNO_3) e método 3052 ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

Em função dos resultados obtidos nas amostras das campanhas 1 e 2 pode-se concluir que:

- para a maioria dos metais determinados na solubilização total, as concentrações foram superiores em relação aos valores de concentração obtidos na solubilização parcial;
- alguns elementos apresentaram em algumas amostras concentrações da solubilização total inferiores às concentrações da solubilização parcial. Esse fenômeno ocorreu provavelmente porque alguns elementos como alumínio, ferro e titânio podem coprecipitar como fluoretos secundários e devido a dificuldade de se obter homogeneidade em amostras de sedimentos, principalmente nos casos em que se trabalha com frações <2,00 mm.

Para minimizar e controlar as perdas de elementos por precipitação e coprecipitação, a literatura recomenda o uso de ácido bórico para dissolver esses precipitados formados durante a digestão HNO_3 -HF (BATLEY, 1990).

6.2.3 Análise por agrupamento: níveis de metais nas amostras de sedimentos

O dendograma de casos em relação às concentrações de metais na fração total de sedimento (<2,00 mm) obtidas pelo método 3051a (HNO₃) nas campanhas 1 de agosto de 2004 (representada pela letra a) e campanha 2 de fevereiro de 2006 (representada pela letra b) é mostrado na figura 75.

As concentrações de metais nas amostras de sedimentos utilizadas nos dois dendogramas encontram-se na Tabela 39 (Apêndice A).

Figura 75. Dendograma de casos, pontos de coleta da campanha 1 (a) e 2 (b), referente à fração total (<2,00 mm) de sedimento.

Observando o dendograma dos pontos amostrados (casos), verifica-se que:

- 1º grupo: em mais 90% dos casos prevaleceram os pontos de coleta da campanha 1 de 2004, exceto para os pontos P7 e P8 que pertencem a segunda campanha.
- 2º grupo: em mais 90% dos casos prevaleceram todos os demais pontos de coleta da campanha 2 de 2006.

De um modo geral, as concentrações dos elementos determinados que se diferenciaram no P7 e P8 e que levaram a formação de um outro grupo foram Ti, As, V e Mn com a diminuição nas concentrações em relação à primeira coleta.

As coletas de 2004 e 2006 não são similares porque houve aumento de concentração da maioria dos elementos determinados.

O dendograma de variáveis (concentrações de metais) obtido na fração total de sedimento (<2,00 mm) pelo método 3051a (HNO₃) na campanha 1 de agosto de 2004 e campanha 2 de fevereiro de 2006 em relação aos pontos de coleta é mostrado na figura 76.

Figura 76. Dendrograma de variáveis (concentrações de metais) referente à fração total (<2,00 mm) de sedimento.

Observando o dendrograma das variáveis (concentrações dos elementos), verifica-se que:

Os elementos Al e Fe se distanciaram dos demais, provavelmente porque são elementos de constituição, denominados macroelementos que geralmente encontram-se associados em altas concentrações nos solos e sedimentos (MARQUEZ, 2001).

6.2.4 Níveis de concentração de metais: comparação com legislações e estudos ambientais

Neste estudo de comparação de valores orientadores de sedimentos as principais legislações utilizadas foram Resolução CONAMA Nº 344, de 25/03/2004 (Tabela 12) e o programa de Monitoramento e Avaliação Ambiental dos Estuários dos Estados Unidos, MAIA-E (Tabela 7) da U.S EPA.

De acordo com a Resolução CONAMA Nº 344/04 os metais que têm seus limites estabelecidos são: arsênio, cádmio, crômio, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco.

Excetuando-se o elemento arsênio, os demais metais determinados apresentaram concentrações inferiores em comparação com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 344/04 e programa de Monitoramento e Avaliação Ambiental dos Estuários dos Estados Unidos (MAIA-E).

Vale ressaltar que a prata é um elemento legislado pelo programa MAIA-E, mas não é legislado pelo CONAMA Nº 344/04. Para a prata, o programa MAIA-E estabelece seus limites para níveis de baixos efeitos à biota (ERL: 1 mg.kg⁻¹) e para os níveis de médios efeitos à biota (ERM: 3,7 mg.kg⁻¹). Neste estudo, a prata apresentou concentrações inferiores (<1,00 mg.kg⁻¹) em todos os pontos coleta nas duas campanhas realizadas.

Arsênio

O elemento arsênio apresentou concentrações superiores às aquelas estabelecidas pelo Nível 1 (limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) que é de $8,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ nos pontos:

- ✓ P1: $9,29 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 2;
- ✓ P2: $12,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 1 e $11,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 2;
- ✓ P3: $11,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 1 e $9,13 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 2;
- ✓ P4: $9,98 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 1 e $10,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 2;
- ✓ P5: $10,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 1 e $8,80 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 2;
- ✓ P6: $11,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 1;
- ✓ P7: $10,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 1;
- ✓ P8: $12,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ na campanha 1.

Em contrapartida, o elemento arsênio apresentou todas as concentrações inferiores em comparação com os valores estabelecidos pelo Nível 2 (limiar abaixo do qual se prevê um provável efeito adverso à biota) que é de 70 mg.kg^{-1} .

Em um outro estudo realizado pela CETESB (2001), foram encontradas concentrações de arsênio da ordem de 18 mg.kg^{-1} no Largo do Candinho e $9,50 \text{ mg.kg}^{-1}$ no Rio Casqueiro em frente ao Lixão da Alemoa, valor próximo aos $9,85 \text{ mg.kg}^{-1}$ encontrados em 1988 (CETESB, 2001).

De acordo com o programa de Monitoramento e Avaliação Ambiental dos Estuários dos Estados Unidos (MAIA-E), o elemento arsênio apresentou o mesmo comportamento em todos os pontos de coleta em comparação com a Resolução CONAMA Nº 344, uma vez que CONAMA e o Programa MAIA-E estabelecem de forma idêntica $8,2$ e 70 mg.kg^{-1} respectivamente para os mesmos níveis.

O percentil P (90) de As na solubilização parcial das amostras de sedimentos com HNO_3 (método U.S EPA 3051a) foi igual a $11,9 \text{ mg.kg}^{-1}$. O que significa em 90% dos resultados de As obtidos apresentaram concentrações inferiores a $11,9 \text{ mg.kg}^{-1}$.

O percentil P (90) de As na solubilização total das amostras de sedimentos com $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (método U.S EPA 3052) foi igual a $17,9 \text{ mg.kg}^{-1}$. O que significa em 90% dos resultados de As obtidos apresentaram concentrações totais inferiores a $17,9 \text{ mg.kg}^{-1}$.

A mediana das concentrações de As com a solubilização parcial das amostras de sedimentos foi igual a $10,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ e a mediana das concentrações com a solubilização total das amostras de sedimentos foi igual a $12,8 \text{ mg.kg}^{-1}$. Esse perfil é mostrado pela figura 77.

Figura 77. Médianas das concentrações total e parcial de As nas amostras de sedimentos obtidas nas campanhas de agosto de 2004 e fevereiro de 2006.

Nota: Os resultados de As obtidos no ponto 1 na primeira campanha de agosto de 2004 foram excluídos para cálculo da mediana devido à alta composição de areia (66%).

6.2.5 Níveis basais de concentração de metais nas amostras de sedimentos

Neste estudo, os níveis basais de concentração de metais encontrados nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioiga referentes à área estudada nos pontos de coleta de 1 a 8 nas campanhas de agosto de 2004 e fevereiro de 2006 utilizando o método de solubilização parcial de amostras U.S. EPA 3051a (HNO₃) são mostrados na tabela 30.

Tabela 30. Concentrações (mg.kg⁻¹ – base seca) basais de metais obtidas nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioiga-SP.

Metais	G.L (n-1)	Média	Desvio-padrão	C.V (%)	Mediana	Limite mínimo Ψ	Limite máximo Ψ
Alumínio	14	27,2 x 10 ³	7,47 x 10 ³	27,4	25,5 x 10 ³	23,1 x 10 ³	31,3 x 10 ³
Antimônio	14	<1,10	▲	▲	▲	▲	▲
Arsênio	14	9,84	1,99	20,2	10,4	8,74	10,9
Bário	14	26,2	6,33	24,2	27,0	22,7	29,7
Berílio	14	<0,03	▲	▲	▲	▲	▲
Boro	14	90,1	16,1	17,9	87,7	81,1	99,0
Cádmio	14	<0,02	▲	▲	▲	▲	▲
Crômio	14	27,8	3,04	10,9	27,4	26,1	29,5
Cobalto	14	6,70	0,87	13,0	6,71	6,22	7,18
Cobre	14	11,0	3,34	30,4	10,5	9,16	12,9
Chumbo	14	<0,26	▲	▲	▲	▲	▲
Estanho	14	<5,00	▲	▲	▲	▲	▲
Ferro	14	32,0 x 10 ³	9,16 x 10 ³	28,7	28,6 x 10 ³	26,9 x 10 ³	37,0 x 10 ³
Manganês	14	300	106	35,5	273	241	358
Mercúrio	14	<0,02	▲	▲	▲	▲	▲
Molibdênio	14	<4,00	▲	▲	▲	▲	▲
Níquel	14	11,2	1,98	17,7	11,5	10,1	12,3
Prata	14	<1,00	▲	▲	▲	▲	▲
Selênio	14	<0,20	▲	▲	▲	▲	▲
Tálio	14	<2,30	▲	▲	▲	▲	▲
Titânio	14	336	115	34,2	325	272	399
Vanádio	14	37,3	5,41	14,5	37,7	34,3	40,3
Zinco	14	63,8	11,6	18,2	64,6	57,4	70,2

G.L = graus de liberdade (n-1).

C.V = coeficiente de variação.

▲ = valor não calculado.

Ψ = intervalo de confiança de 95%.

Nota: Os resultados de metais obtidos no sedimento do ponto 1 na primeira campanha de agosto de 2004 foram excluídos para cálculo dos valores basais devido à alta composição de areia (66%).

Os coeficientes de variação estão abaixo do valor máximo de 30% de dispersão entre replicatas de campo recomendado pela EPA, exceto para os elementos Mn e Ti (U.S EPA, 2001).

6.2.6 Níveis de concentração de nutrientes nas amostras de sedimentos

Os níveis de concentração de nitrogênio Kjeldahl Total (NKT) e fósforo total (PT) obtidos nos sedimentos do Canal de Bertioiga referentes à área estudada nos pontos de coleta de 1 a 8 nas campanhas de agosto de 2004 e fevereiro de 2006 são mostrados na tabela 31.

Tabela 31. Concentrações (base seca) de NKT e PT obtidas nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioiga-SP.

Nutrientes	Unidades	G.L (n-1)	Média	Desvio-padrão	C.V (%)	Mediana	Limite mínimo Ψ	Limite máximo Ψ
NKT	mg N.kg ⁻¹	14	3,54 x 10 ³	1,32 x 10 ³	37,2	3,53 x 10 ³	2,81 x 10 ³	4,27 x 10 ³
PT	mg P.kg ⁻¹	14	567	148	26,1	573	485	649

G.L = graus de liberdade (n-1).

C.V = coeficiente de variação.

Ψ = intervalo de confiança de 95%.

Nota: Os resultados de NKT e PT obtidos no sedimento do ponto 1 na primeira campanha de agosto de 2004 foram excluídos para cálculo devido à alta composição de areia (66%).

O coeficiente de variação (CV) para PT ficou abaixo do valor máximo de 30% de dispersão entre replicatas de campo recomendado pela EPA, enquanto que o NKT apresentou CV acima desse valor (U.S EPA, 2001).

6.2.6.1 Nitrogênio Kjeldahl

Os valores das concentrações de nitrogênio Kjeldahl (NKT) obtidos nas duas campanhas estão em formato de tabela em Apêndice A.

Nas campanhas 1 e 2, conforme nos mostra a figura 78, observou-se que os pontos de coleta (P1 e P3) apresentaram concentrações superiores em comparação com a primeira campanha. No entanto, os demais pontos de coleta (P2, P4, P5, P6, P7 e P8) apresentaram concentrações de NKT inferiores em comparação com a primeira campanha.

A diminuição das concentrações entre as duas campanhas pode estar associada provavelmente devido à diluição do sedimento, ou ainda, devido a problemas analíticos. Há sempre dificuldades de se obter homogeneidade quando se trabalha com análise de amostras brutas (úmidas) como é o caso das determinações de NKT e PT.

Os resultados obtidos na análise química das amostras de águas nos pontos 3 e 6 (Largo do Candinho) mostraram não haver indícios de contaminação química local, podendo-se considerar que não há evidências de eutrofização nesses pontos amostrados, comparando-se com os critérios da Resolução CONAMA 357/05 – Classe 1 – Águas Salobras, mesmo se tratando de uma área naturalmente enriquecida por nutrientes.

Figura 78. Médias (n=3) das concentrações de NKT nas amostras de sedimentos distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

6.2.6.2 Fósforo total

Os valores com as concentrações de fósforo total (PT) obtidos nas duas campanhas estão em formato de tabela em Apêndice A.

A determinação de fósforo total foi realizada na mesma porção da amostra digerida para NKT. Do ponto de vista analítico, os valores de concentrações de fósforo podem variar devido aos problemas de se obter homogeneidade como já foi citado no caso do NKT.

Para fósforo total, a exemplo do NKT, a determinação química das amostras de águas nos pontos 3 e 6 (Largo do Candinho) mostrou não haver indícios de contaminação local por nutrientes, podendo-se considerar que não há evidências de eutrofização na região amostrada, comparando-se com os critérios da Resolução CONAMA 357/05 – Classe 1 – Águas Salobras.

Figura 79. Médias (n=3) das concentrações de PT nas amostras de sedimentos distribuídas nos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

A legislação brasileira através da Resolução Conama Nº.344/04 recomenda valores de alerta para NKT e PT (Tabela 13). Como a legislação exclui os ambientes naturalmente enriquecidos, como área de manguezais, que é o ambiente aqui estudado, os valores de concentrações desses nutrientes obtidos nas duas campanhas não foram comparados com a legislação brasileira.

6.2.7 Análise elementar nas amostras de sedimentos

6.2.7.1 Carbono elementar

Os valores com as concentrações de carbono obtidos nas duas campanhas estão em formato de tabela em Apêndice A.

A distribuição das concentrações de carbono elementar é mostrada na figura 80. Se observarmos graficamente, verifica-se que não há muitas variações de concentração nos pontos de coleta nas duas campanhas, exceto o ponto 8 que apresentou quase o dobro da concentração em relação à primeira campanha. Esse resultado anômalo (*outlier*) está provavelmente ligado às questões analíticas, como por exemplo, a dificuldade de se obter homogeneidade em análise de amostra bruta, do que propriamente um possível enriquecimento com carbono por influência antrópica como aporte de esgotos domésticos.

Figura 80. Médias ($n=2$) das concentrações de carbono elementar nas amostras de sedimentos distribuídas nos pontos de coleta das campanhas 1 (a) e 2 (b).

6.3 Análise física nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP)

6.3.1 Granulometria dos sedimentos

Neste trabalho, a análise granulométrica dos sedimentos consistiu de um estudo de comparação entre dois métodos com tratamento estatístico para determinação das dimensões das partículas que representam os sedimentos e a distribuição das frações determinadas nos pontos de coleta.

6.3.1.1 Comparação de métodos de determinação granulométrica nas amostras de sedimentos

Para comparar os resultados (Apêndice A) de dois métodos de determinação granulométrica por peneiramento e pipetagem foi aplicado o teste t-pareado para as frações areia e silte-argila com o uso do programa SPSS (Statistical Package for the Social Sciences). Os valores anômalos (*outliers*) foram excluídos utilizando as representações em *boxplot* (Apêndice C).

Tabela 32. Comparação entre os métodos de determinação granulométrica de amostras de sedimentos.

Frações	G.L. (n-1)	Médias (%) das frações		Erro padrão (médias)	T calc.	T tab.	Hipótese
		peneiramento	pipetagem				
Areia	6	5,62	6,55	0,94	-0,992	2,447	H ₀
Silte-argila	6	93,8	93,5	1,07	0,307	2,447	H ₀

Notas:

a) H₀ é chamada de hipótese de nulidade, evidenciando que não há diferenças estatisticamente significantes entre as médias.

b) limite do intervalo de confiança da diferença a 95%.

No estudo comparativo entre os métodos de determinação granulométrica por peneiramento e por pipetagem, os valores obtidos para t-calculado foram menores que os valores de t-tabelado a um limite de confiança de 95%. Portanto, conclui-se que não foram observadas diferenças significantes entre as médias, ou seja, são métodos equivalentes.

A figura 81 mostra graficamente a comparação entre os dois métodos estudados.

Figura 81. Comparação de métodos realizada nas amostras da primeira campanha realizada no mês de agosto de 2004.

Embora o método por peneiramento seja mais conservativo (sem adição de produtos químicos para dissolução da amostra) em relação ao método por pipetagem, para este trabalho o método por peneiramento não foi adequado para determinar as dimensões das partículas mais finas responsáveis pela fração da matéria orgânica $<20\ \mu\text{m}$ (fração adotada para este trabalho).

6.3.1.2 Classificação e distribuição granulométrica nas amostras de sedimentos

As determinações granulométricas dos sedimentos foram realizadas nas campanhas 1 e 2. Por razões de praticidade, o método por pipetagem foi selecionado e as análises foram realizadas na CETESB. A figura 82 mostra graficamente essas características dos sedimentos através da distribuição ao longo dos pontos de coleta.

Figura 82. Distribuição granulométrica realizada nas amostras das duas campanhas realizadas nos meses de agosto de 2004 e fevereiro de 2006.

O ponto 1 na primeira campanha apresentou uma porcentagem (66%) maior na fração de areia do que a porcentagem na fração de silte-argila (34%). No entanto, na segunda campanha apresentou uma porcentagem menor de areia inferior (12%) e maior de silte-argila (89%). Nos demais pontos de coleta, nas duas campanhas, há uma prevalência maior da porcentagem na fração de silte-argila em todas as amostras de sedimentos. Através das determinações granulométricas, fica evidenciado que os sedimentos possuem na sua maioria a classificação granulométrica siltico-argilosa.

6.3.2 Determinações eletrométricas de pH e E_H nas amostras de sedimentos

No momento da coleta das amostras de sedimentos, parâmetros físicos preliminares (pH e E_H) foram determinados em campo. Os resultados dessas determinações das campanhas 1 e 2 são mostrados nas tabelas 33 e 34.

Tabela 33. Dados de parâmetros preliminares obtidos em campo para amostras de sedimentos – Campanha 1 de agosto de 2004.

Locais de coleta	Prof. (m)	Hora da coleta	pH	E_H (mV)
P1	3,0	11:00	7,50	34
P2	2,9	11:35	7,38	-24
P3	2,0	12:30	7,49	+128
P4	3,0	13:15	7,29	-135
P5	2,5	11:30	7,19	-96
P6	2,0	10:00	7,07	-128
P7	2,5	08:07	6,79	-93
P8	2,0	08:58	7,12	+97

Tabela 34. Dados de parâmetros preliminares obtidos em campo para amostras de sedimentos – Campanha 2 de fevereiro de 2006.

Locais de coleta	Prof. (m)	Hora da coleta	pH	E_H (mV)
P1	3,5	14:20	7,05	- 90
P2	3,0	13:40	7,07	-99
P3	4,5	17:50	7,10	- 65
P4	4,0	14:00	6,99	+12
P5	4,0	13:10	7,16	-132
P6	3,4	17:10	6,71	-96
P7	2,7	12:40	6,97	-88
P8	2,2	11:35	6,98	-28

Os valores de pH variaram entre 6,71 e 7,50 podendo ser considerados adequados devido à influência da água do mar que confere um meio tamponante ao ambiente aquático (sistema bicarbonato-carbonato). Dentro dessa observação, nota-se que os valores de pH pouco oscilaram mesmo com as coletas efetuadas em duas estações diferentes (inverno e verão) e intervalo de 18 meses entre as campanhas.

Além do pH, outro parâmetro importante determinado neste trabalho foi o potencial redox (E_H).

Com os resultados de E_H obtidos, do total de 16 pontos (8 em cada coleta), 12 pontos apresentaram E_H entre -100 e +100 mV. Os pontos da campanha 1 foram: P1 (+34 mV), P2 (-24 mV), P5 (-96 mV), P7 (-93 mV), P8 (+97) e os pontos da campanha 2 foram: P1 (-90 mV), P2 (-99 mV), P3 (-65 mV), P4 (+12 mV), P6 (-96 mV), P7 (-88 mV) e P8 (-28 mV). Com base nesses resultados pode-se inferir que trata-se de uma zona de redução de Fe^{3+} , portanto, com evidências de formação de ferro solúvel como Fe^{2+} e seus compostos de sulfetos de ferros insolúveis, característica de ambientes redutores.

Outros 3 pontos apresentaram E_H entre -200 e -100 mV. Os pontos da campanha 1 foram: P4 (-135 mV), P6 (-128 mV) e da campanha 2: P5 (-132 mV). Esses resultados indicam haver uma zona redutora de sulfato.

E por fim, o P3 (+128 mV) da campanha 1 apresentou E_H entre -100 e + 100 mV, indicando haver zona de redução de nitrato e de Mn^{4+} (SALOMONS;STIGLIANI, 1995).

6.4 Metais em tecidos de ostras do Canal de Bertiooga (SP)

Neste estudo, os tecidos de ostras foram analisados e alguns elementos foram determinados. As tabelas 35 e 36 mostram os resultados dessas concentrações de metais e as comparações com a legislação brasileira e programas de monitoramento.

Tabela 35. Concentrações (mg.kg^{-1} – base úmida) de metais em ostras do Canal de Bertiooga (SP) - Campanha 1, agosto de 2004.

Metais	Técnicas Analíticas	Recomendações mg.kg^{-1}	Ponto 9	Ponto 10
			Ag./04	Ag./04
Sb	ICP OES ¹	2,00 (a)	<1,00	<1,00
As	ET AAS ²	1,00 (b)	0,61	0,59
Cd	ICP OES ¹	1,00 (a)	<0,20	<0,20
Cr	ICP OES ¹	0,10 (b)	<0,05	<0,05
Cu	ICP OES ¹	30,0 (b)	4,32	6,53
Pb	ICP OES ¹	2,00 (b)	<0,21	<0,21
Sn	ICP OES ¹	250 (a)	<5,00	<5,00
Hg	CV AAS ³	0,50 (a)	0,04	0,08
Ni	ICP OES ¹	5,00 (a)	<0,10	<0,10
Se	ET AAS ²	0,30 (b)	<0,20	<0,20
Zn	ICP OES ¹	50 (b)	669	463

1: ICP OES com vista radial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

(a) Brasil. ANVISA. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 685, de 27 de Agosto de 1998. Diário Oficial, Brasília, 24 de setembro de 1998.

(b) Brasil. ANVISA. Decreto nº. 55871 de 26 de março de 1965. Publicação no D.O.U. Brasília 9 de Abril de 1965.

Tabela 36. Concentrações (mg.kg^{-1} – base úmida) de metais em ostras do Canal de Bertiooga (SP) - Campanha 2, fevereiro de 2006.

Metais	Técnicas Analíticas	Recomendações mg.kg^{-1}	Ponto 9 e Ponto 10 (amostra composta)
			Fev./06
Sb	ICP OES ¹	2,00 (a)	<1,00
As	ET AAS ²	1,00 (b)	<0,20
Cd	ICP OES ¹	1,00 (a)	<0,20
Cr	ICP OES ¹	0,10 (b)	<0,05
Cu	ICP OES ¹	30,0 (b)	4,10
Pb	ICP OES ¹	2,00 (b)	<0,21
Sn	ICP OES ¹	250 (a)	<5,00
Hg	CV AAS ³	0,50 (a)	<0,02
Ni	ICP OES ¹	5,00 (a)	<0,10
Se	ET AAS ²	0,30 (b)	<0,20
Zn	ICP OES ¹	50 (b)	545

1: ICP OES com vista radial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

(a) Brasil. ANVISA. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº. 685, de 27 de Agosto de 1998. Diário Oficial, Brasília, 24 de setembro de 1998.

(b) Brasil. ANVISA. Decreto nº. 55871 de 26 de março de 1965. Publicação no D.O.U. Brasília 9 de Abril de 1965.

Todos os elementos, excetuando-se zinco, apresentaram concentrações abaixo dos limites toleráveis recomendados pela legislação brasileira através da ANVISA. Importante ressaltar que na legislação brasileira não há valores específicos recomendados para Zn, os valores recomendados pela ANVISA referem-se genericamente a aditivos em alimentos.

Devido ao fato de ostras serem organismos naturalmente filtradores de água e potencialmente bioacumuladores de elementos como o Zn, pressupõe-se que concentrações elevadas desse elemento são esperadas nesses organismos.

Segundo Curtius *et al* (2003), em outros programas de monitoramento ambiental, foram encontradas concentrações de zinco da ordem de 1.633-2.350 mg.kg⁻¹ (Costa dos EUA), 200-233 mg.kg⁻¹ (Costa do Chile), 66,5-117 mg.kg⁻¹ (Groelândia) e 40-580 mg.kg⁻¹ (Ilha de Santa Catarina-Brasil).

Em outro estudo sobre a distribuição de elementos químicos em ostras conduzido por O'Connor (2002) em 263 locais ao redor dos EUA foram encontradas concentrações de zinco da ordem de 1.100 mg.kg⁻¹ (P 15%), 2.400 mg.kg⁻¹ (P 50%) e 5.100 mg.kg⁻¹ (P 85%).

Com base nessas informações, há evidências de que o elemento Zn é comumente encontrado em elevadas concentrações em ostras, visto que o mesmo ocorreu em outros programas ambientais em áreas não impactadas.

6.5 Análises químicas em amostras de águas do Canal de Bertioga (SP)

6.5.1 Avaliação da qualidade da água

Tabela 37. Concentrações de constituintes inorgânicos nas amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) para as duas Campanhas, agosto de 2004 e fevereiro de 2006.

Parâmetros	Técnicas Analíticas	Unidade	Conama Nº. 357/05	Ponto 3		Ponto 6	
				Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06
Alumínio total	ICP OES ¹	mg Al.L ⁻¹	0,01 (dissolvido)	<0,0054	<0,0054	<0,0054	<0,0054
Antimônio total	ICP OES ¹	mg Sb.L ⁻¹	▼	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Arsênio total	ET AAS ²	mg As.L ⁻¹	0,01	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Bário total	ICP OES ¹	mg Ba.L ⁻¹	▼	<0,0007	<0,0007	<0,0007	<0,0007
Berílio total	ICP OES ¹	mg Be.L ⁻¹	0,0053	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
Boro total	ICP OES ¹	mg B.L ⁻¹	0,5	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Cloreto	Colorimetria	mg Cl ⁻ .L ⁻¹	▼	1,33 x 10 ⁴	1,14 x 10 ⁴	1,42 x 10 ⁴	1,19 x 10 ⁴
Cádmio total	Colorimetria	mg Cd.L ⁻¹	0,005	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Chumbo total	ICP OES ¹	mg Pb.L ⁻¹	0,01	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Cobre total	ICP OES ¹	mg Cu.L ⁻¹	0,005 (dissolvido)	0,05	<0,0021	0,05	<0,0021
Crômio total	ICP OES ¹	mg Cr.L ⁻¹	0,05	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
Cobalto total	ICP OES ¹	mg Co.L ⁻¹	▼	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009
Fosfato (orto)	Colorimetria	mg P.L ⁻¹	▼	0,01	0,09	0,07	0,11
Estanho	ICP OES ¹	mg Sn.L ⁻¹	▼	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Manganês total	ICP OES ¹	mg Mn.L ⁻¹	0,1	0,006	<0,0003	0,006	<0,0003
Mercúrio total	CV AAS ³	mg Hg.L ⁻¹	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Molibdênio total	ICP OES ¹	mg Mo.L ⁻¹	▼	0,01	<0,004	0,01	<0,004
Níquel total	ICP OES ¹	mg Ni.L ⁻¹	0,025	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Nitrogênio amoniacal	Colorimetria	mg N.L ⁻¹	0,40	0,14	0,14	0,28	0,20
Nitrogênio nitrato	Colorimetria	mg N.L ⁻¹	0,40	0,71	0,39	0,68	0,35
Nitrogênio nitrito	Colorimetria	mg N.L ⁻¹	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Prata total	ICP OES ¹	mg Ag.L ⁻¹	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Selênio total	ET AAS ²	mg Se.L ⁻¹	0,01	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Tálio total	ICP OES ¹	mg Tl.L ⁻¹	▼	<0,023	<0,023	<0,023	<0,023
Titânio total	ICP OES ¹	mg Ti.L ⁻¹	▼	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014
Vanádio total	ICP OES ¹	mg V.L ⁻¹	▼	0,006	<0,002	0,006	<0,002
Zinco total	ICP OES ¹	mg Zn.L ⁻¹	0,09	0,07	<0,0015	0,07	<0,0015

1: ICP OES com vista radial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

▼ : parâmetro não legislado

Nota: Os valores de concentrações de metais estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº. 357, de 17/03/2005 referem-se às Águas Salobras - Classe 1.

Para estudo da qualidade da água foram observados que alguns parâmetros, na primeira campanha, como cobre e nitrato apresentaram suas concentrações acima dos valores recomendados pela legislação brasileira através da Resolução CONAMA Nº. 357/05, sendo que os demais parâmetros tiveram suas concentrações abaixo dos limites estabelecidos pela legislação. Na segunda campanha, todos os parâmetros determinados apresentaram suas concentrações abaixo dos limites recomendados pelo CONAMA Nº. 357/05. Portanto, de um modo geral, não há

indícios de contaminação química das amostras de água proveniente dos pontos analisados.

6.6 Análises físicas das amostras de águas do Canal de Bertioga (SP)

No momento da coleta das amostras de águas, parâmetros físicos e preliminares foram determinados em campo. Os resultados das campanhas 1 e 2 são mostrados nas tabelas 38 e 39.

Tabela 38. Resultados de parâmetros físicos e preliminares nas amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) – Campanha 1, agosto de 2004.

	Coluna d' água (m)	Hora da coleta	Temp. °C		Transparência (m)	pH	Condutividade (ms/cm)	Salinidade	OD (mg O ₂ .L ⁻¹)
			ar	água					
P3	1,0	08:30	20,0	20,9	-	7,94	39,8	25,2	6,34
P6	1,0	08:15	20,0	20,8	-	7,80	38,7	24,4	6,31

Tabela 39. Resultados de parâmetros físicos e preliminares nas amostras de águas do Canal de Bertioga (SP) – Campanha 2, fevereiro de 2006.

	Coluna d' água (m)	Hora da coleta	Temp. °C		Transparência (m)	pH	Condutividade (ms/cm)	Salinidade	OD (mg O ₂ .L ⁻¹)
			ar	água					
P3	1,0	17:35	28,8	31,0	1,1	7,58	33,7	21,3	11,3
P6	1,0	16:50	28,1	30,1	1,0	7,89	35,4	22,4	8,1

Com os resultados de campo obtidos nas duas campanhas de amostragem podemos concluir que:

- os valores elevados de salinidade e condutividade obtidos demonstram que há grande circulação de água de mar no Largo do Candinho proveniente da desembocadura norte (Bertioga) e desembocadura sul (Santos);
- os valores de pH obtidos indicam não haver mudanças significativas provavelmente devido à ação tamponante (sistema carbonato-bicarbonato)

característico de águas salinas. Os valores de pH estão próximos da faixa esperada (6,5-8,5) para águas salobras – classe 1, conforme Resolução CONAMA Nº. 357, de 17/03/2005;

■ os valores de temperatura na campanha 1 (inverno) e campanha 2 (verão) não provocaram qualquer desequilíbrio ao meio aquático como diminuição das concentrações de O.D., aumento das concentrações de amônia, entre outros;

■ os valores de oxigênio dissolvido demonstram que não há evidências de processos de decomposição de matéria orgânica nos locais amostrados ou aporte de esgotos domésticos *in natura* que causam queda de O.D. pela presença em excesso de matéria orgânica dissolvida. No entanto, na segunda campanha de amostragem, o ponto 3 apresentou valor elevado de O.D. (11,3 mg O₂.L⁻¹). Esse valor deve ser considerado anômalo (*outlier*), pois os valores de amônia (0,14 mg N.L⁻¹), nitrito (0,07 mg N.L⁻¹), nitrato (0,39 mg N.L⁻¹), transparência (1,1 m) e as condições locais no momento da coleta não indicam provável eutrofização e ambiente sob rigorosa fotossíntese, o que poderia explicar uma elevação da concentração de O.D. A resolução CONAMA Nº. 357, de 17/03/2005 estabelece que em qualquer amostra de água salobra – classe 1, a concentração de O.D. não pode ser inferior a 5 mg O₂.L⁻¹.

7. CONCLUSÃO

7.1 Procedimentos de coleta

O coeficiente de variação para a maioria das médias de metais obtidas nas duas campanhas foi inferior a 30% (U.S EPA, 2001). Portanto, se considerarmos a área como relativamente homogênea, em termos de características dos sedimentos, podemos inferir que os procedimentos de coleta deste trabalho, tais como coleta do sedimento com o uso de amostrador, homogeneização, transporte e preservação das amostras foram adequados.

7.2 Métodos de solubilização

O método 3051a da U.S EPA foi utilizado na solubilização parcial das amostras de sedimentos para determinação de metais por técnicas de espectrometria atômica com as duas variações na composição de ácidos (HNO_3 e HNO_3 e HCl). A comparação entre as duas solubilizações após tratamento estatístico mostrou não haver diferenças significantes entre os dois métodos de solubilização, podendo ser considerados equivalentes para os elementos estudados.

O método 3052 da U.S EPA foi utilizado na solubilização total das amostras de sedimentos para determinação de metais por técnicas de espectrometria atômica. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos pelo método 3051a (HNO_3) e mostraram que as concentrações de metais obtidas pelo método 3052 foram superiores na maioria dos casos onde não houve perdas dos elementos por precipitação, coprecipitação e problemas na obtenção de homogeneidade nas amostras de sedimentos.

7.3 Análises nas frações total e fina

A distribuição de metais nas frações total (<2,00 mm) e fina (<63 µm) dos sedimentos foi avaliada utilizando o método 3051a (HNO₃) para solubilização das amostras. Os resultados mostraram que a fração fina incorpora mais metais que a fração total na maioria dos casos. No entanto, em alguns casos as concentrações na fração total foram superiores, provavelmente devido à dificuldade em se obter homogeneidade nas amostras (tamanho das partículas) e da forma irregular que os metais se distribuem nas partículas de sedimentos.

7.4 Métodos de determinação granulométrica

Os métodos de determinação granulométrica por peneiramento e pipetagem foram utilizados e comparados. Após tratamento estatístico verificou-se que os métodos são equivalentes entre si para as amostras de sedimentos estudadas.

7.5 Níveis de concentração de metais nas amostras de sedimentos

Após análise por agrupamentos ficou evidenciado que as coletas de 2004 e 2006 de sedimentos no Canal de Bertioga não foram consideradas similares, uma vez que houve aumento de concentração para a maioria dos elementos determinados na coleta de 2006.

Os elementos Al e Fe apresentaram-se em altas concentrações nas amostras de sedimentos em comparação com os demais elementos estudados. Esse fato é explicado por se tratar de elementos de constituição (macroelementos) e por encontraram-se associados em altas concentrações nos solos e sedimentos.

7.6 Comparação dos níveis de concentração de metais nas amostras de sedimentos com legislações

Com exceção ao arsênio, todos os demais elementos estudados apresentaram concentrações inferiores às estabelecidas pelo CONAMA Nº 344/04 e pelo Programa de Monitoramento dos Estuários dos Estados Unidos (MAIA-E).

O arsênio apresentou na maioria dos casos concentrações acima do Nível 1 estabelecido pelo CONAMA Nº 344/04. No entanto, apresentou concentrações inferiores ao Nível 2 para todos os casos. A concentração média desse elemento foi de $9,84 \text{ mg.kg}^{-1}$.

7.7 Níveis basais de concentrações de metais nas amostras de sedimentos

Os valores basais de concentração (mg.kg^{-1} – base seca) média de metais encontrados nas amostras de sedimentos do Canal de Bertioga referentes à área estudada foram os seguintes: Ag ($<1,00$), Al ($27,2 \times 10^3$), As (9,84), B (90,1), Ba (26,2), Be ($<0,03$), Cd ($<0,02$), Co (6,70), Cr (27,8), Cu (11,0), Fe ($32,0 \times 10^3$), Hg ($<0,02$), Mn (299), Mo ($<4,00$), Ni (11,2), Pb ($<0,26$), Sb ($<1,10$), Se ($<0,20$), Sn ($<5,00$), Ti (336), Tl ($<2,30$), V (37,3) e Zn (63,8).

7.8 Nutrientes nas amostras de sedimentos

Os resultados de concentrações de NKT, PT e C obtidos nas amostras de sedimentos indicaram não haver indícios de eutrofização nas áreas amostradas.

7.9 Análises físicas e químicas das águas

Os resultados obtidos das análises físicas e químicas da água do Ponto 3 Ponto 6 mostraram, de um modo geral, não haver alterações significativas na qualidade da água quando comparados com a Legislação CONAMA 357/05.

7.10 Metais em amostras de ostras

Os elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, Se e Zn foram determinados em amostras de ostras e apresentaram concentrações abaixo do limites estabelecidos pela ANVISA, excetuando-se o Zn. Na comparação com outros programas ambientais, mostrou haver evidências de que o elemento Zn é comumente encontrado em elevadas concentrações em organismos filtradores de água, como as ostras.

8. RECOMENDAÇÕES

8.1 Manipulação de sedimentos em campo

A etapa de manipulação de amostras de sedimentos durante a coleta requer alguns cuidados especiais para garantir ao máximo a integridade da amostra. Neste trabalho, tais recomendações foram observadas nas etapas de coleta de amostras de sedimento, como:

- ▶ Todos os equipamentos devem ser descontaminados apropriadamente para seus devidos usos;
- ▶ Após a retirada do sedimento do amostrador (ex. tipo *Van Veen*, *Petersen* ou outro adequado), as espátulas, bandejas, colheres ou outros tipos de aparelhagens utilizadas para homogeneização da amostra, devem ser produzidos de materiais não-contaminantes, como aço inoxidável de alta qualidade, teflon® ou de outra composição adequada, de acordo com os parâmetros de interesse;
- ▶ Após o sedimento ser retirado do amostrador para uma bandeja ou outro recipiente para homogeneização, pode haver excesso de água (*overlying water*) sobre o sedimento. Preferencialmente, o excesso de água deve ser drenado através dos furos do amostrador antes do sedimento ser despejado na bandeja;
- ▶ Não deixar o sedimento decantar antes da drenagem, para evitar a perda da água de constituição do sedimento (intersticial), perda de material fino e matéria orgânica;
- ▶ Todos os materiais usados para processar a amostra devem ser feitos de materiais inertes tais como Teflon®, aço inoxidável, polietileno, polipropileno ou outro material adequado;
- ▶ Todas as amostras devem ser retiradas distantes das bordas do amostrador, a fim de evitar contaminação;

- ▶ A homogeneização das amostras e sub-amostras, principalmente no caso de amostras compostas, deve ser feita com muito critério para garantir a qualidade e confiabilidade dos resultados analíticos;
- ▶ A homogeneização deve ser realizada o mais rápido possível para minimizar os riscos de oxidação da amostra;
- ▶ A manipulação intensiva do sedimento para homogeneização requer recipiente (ex. bandeja) de tamanho suficiente;
- ▶ A eficiência da homogeneização deverá ser demonstrada mediante o uso de replicatas;
- ▶ Se uma rigorosa avaliação de níveis de concentração de metais é o foco do estudo, ou se as condições anaeróbicas precisam ser mantidas por outras razões, poderia ser necessário homogeneizar as sub-amostras, e compor amostras livres de oxigênio em recipientes apropriados, como é o caso do parâmetro AVS (sulfeto ácido volátil);
- ▶ A manipulação dos sedimentos deve ser mínima, pois pode causar contaminação às amostras, principalmente se os parâmetros de interesse são os chamados voláteis (ex. amônia, sulfeto ácido volátil, voláteis orgânicos) e para amostras que são expostas ao ar;
- ▶ Os sedimentos deverão ser preservados e armazenados segundo as definições do programa, no caso deste trabalho, as amostras aquosas e sólidas foram mantidas a 4 ± 2 °C e ao abrigo da luz para minimizar mudanças na biodisponibilidade de contaminantes.

8.2 Recomendações para manipulação de sedimentos no laboratório

Ao chegar ao laboratório, a manipulação das amostras de sedimentos para fins analíticos requerem alguns cuidados, como:

▶ Durante o transporte, o volume de água no interior dos frascos de sedimento tende a ficar por cima do sedimento. Portanto, durante a manipulação da amostra no laboratório, esta fase aquosa deve ser bem homogeneizada com o sedimento;

▶ Remover materiais não representativos da amostra (>2,00 mm), tais como pedras, conchas, lixo, gravetos, vegetais, entre outros. Para isso, recomenda-se peneiramento em malha <2,00 mm, utilizada neste trabalho;

▶ Em geral, o uso de separação granulométrica pode ser requerido, dependendo do propósito da pesquisa. No entanto, o uso de separação granulométrica por tamanho de partículas não é recomendado porque isso poderia mudar substancialmente as propriedades físicas e químicas da amostra de sedimento.

8.3 Solubilização de amostras

▶ O método 3051a é recomendado para determinação de metais em amostras de sedimentos. Esse método é oficial, reconhecido internacionalmente, amplamente utilizado nos Estados Unidos e por agências ambientais do mundo todo e apresentou resultados adequados no presente trabalho;

▶ A solubilização parcial das amostras de sedimentos pelo método 3051a para caracterização de níveis recomendada é aquela que utiliza ácido nítrico, HNO_3 . A utilização do HNO_3 abrange uma quantidade maior de elementos a serem determinados por técnicas espectroscópicas já que é menos limitante levando-se em consideração as interferências. A facilidade de obter HNO_3 de alta pureza e a utilização de apenas um ácido auxilia na obtenção de melhores sensibilidades e conseqüentemente menores limites de detecção;

► Para elementos como Ag e Sn, podem ocorrer baixos níveis de recuperação na solubilização somente com HNO₃. A adição de HCl como um segundo ácido minimiza as perdas desses elementos melhorando os níveis de recuperação, devido a estabilização dos cloro complexos.

8.4 Métodos de determinação granulométrica

► Os métodos para determinação granulométrica por peneiramento e por pipetagem são muito usados em estudos com sedimentos, assim como o foram no presente trabalho. No entanto, ambos os métodos não separam e quantificam as frações mais finas, que segundo Moreira (2003) são particularmente úteis para se estimar o grau de contaminação e distinguir fontes naturais das antrópicas. Portanto, recomenda-se testar uma outra técnica mais adequada que possa fazer as separações das frações mais finas (<20 µm) que contêm a matéria orgânica.

► O método para determinação granulométrica por pipetagem é muito dispendioso sob vários aspectos: custo operacional, quantidades de reagentes e tempo de execução. Daí a importância em se adotar uma outra metodologia mais moderna, eficiente, rápida e de baixo custo operacional.

8.5 Seleção das frações granulométricas

► A fração total (<2,00 mm), utilizada neste trabalho, é a recomendada para caracterização de níveis de concentrações de metais. A fração total é a que melhor representa a condição ambiental do sedimento, o que vale dizer que com o uso dessa fração não há mudanças substanciais das características físico-químicas das amostras de sedimento. Essa fração é largamente aceita e usada pelos programas de monitoramento através do uso de valores orientadores por países como o Brasil, os Estados Unidos, Canadá, entre outros.

8.6 Caracterização de concentração de metais em sedimentos

► Recomenda-se que o sedimento da área estudada seja monitorado juntamente com testes de ecotoxicidade após observar-se que o elemento arsênio (As) ultrapassou o nível 1 dos valores estabelecidos pelo CONAMA Nº 344/05, na maioria dos pontos amostrados. No entanto, com base nos resultados obtidos de outros metais e a ausência de fontes de poluição na região, as concentrações de arsênio encontradas estão provavelmente associadas à macrocomposição da amostra e portanto, presentes naturalmente nos sedimentos.

8.7 Níveis de concentração de nitrogênio, fósforo e carbono

► Caso haja interesse de se estabelecer valores orientadores para NKT e PT é importante ressaltar que diante das variações de concentrações dos dois parâmetros nas duas campanhas, um estudo com pelo menos outra campanha de amostragem é recomendado.

► A área de estudo por ser tratar de uma região de manguezais, espera-se encontrar concentrações elevadas de substâncias húmicas que irão representar a maior parte do carbono presente no sedimento. Nesse caso, recomenda-se em futuros estudos, determinar o teor de carbono orgânico juntamente com as concentrações de P e N para se estabelecer as razões de C:N:P, a fim de se compreender os ciclos biogeoquímicos nesses ambientes.

8.8 Níveis de concentração de metais em matrizes biológicas

► Recomenda-se para futuros estudos, a quantificação e especiação de arsênio em amostras de peixes e/ou outras matrizes biológicas, uma vez que os valores médios de concentração desse elemento foi da ordem de $9,84 \text{ mg.kg}^{-1}$ e o percentil P (90) foi da ordem de $11,9 \text{ mg.kg}^{-1}$.

8.9 Sulfeto ácido volátil (AVS)

► Para futuros estudos, a fim de aprimorar a compreensão dos processos biogeoquímicos existentes no compartimento sedimento, estabelecer razões molares entre metais extraíveis e sulfetos reativos para compreender a biodisponibilidade de espécies metálicas.

APÊNDICE A
Tabelas de Resultados

Tabela 40. Médias (n=3) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método U.S EPA 3051a (HNO₃) - fração de sedimento <2,00 mm.

Metais	Técnicas Analíticas	Sedimentos mg.kg ⁻¹ (base seca)																	
		Conama		P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7		P8	
		N1	N2	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06
Alumínio	ICP OES ¹	▼	▼	15.330	37.476	27.743	30.681	19.780	40.398	25.497	34.832	19.317	34.637	18.293	32.820	20.960	21.159	19.140	25.458
Antimônio	ICP OES ¹	▼	▼	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10
Arsênio	ICP OES ¹	8,2	70	7,81	9,29	12,4	11,0	11,1	9,13	9,98	10,9	10,8	8,80	11,2	8,04	10,4	6,19	12,5	5,81
Bário	ICP OES ¹	▼	▼	16,3	29,7	29,0	36,7	20,3	37,4	27,0	27,6	21,7	31,9	19,3	31,1	21,3	17,9	20,7	21,6
Berílio	ICP OES ¹	▼	▼	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Boro	ICP OES ¹	▼	▼	54,5	87,7	77,0	103	63,4	109	78,2	100	78,6	111	78,0	118	71,2	98,4	94,2	83,4
Cádmio	ICP OES ¹	1,2	9,6	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Crômio	ICP OES ¹	81	370	14,2	26,8	28,6	30,6	27,4	32,5	28,8	28,7	23,3	31,9	26,7	31,4	26,4	21,5	26,7	26,4
Cobalto	ICP OES ¹	▼	▼	4,45	6,70	6,71	8,30	6,60	8,20	6,77	6,71	5,73	7,20	6,81	7,10	6,03	4,90	5,89	6,90
Cobre	ICP OES ¹	34	270	5,82	11,3	8,23	13,3	6,57	15,5	10,5	16,2	6,40	13,1	9,87	15,4	9,58	8,70	6,88	13,8
Chumbo	ICP OES ¹	46,7	218	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26
Estanho	ICP OES ¹	▼	▼	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Ferro	ICP OES ¹	▼	▼	14.987	34.476	25.480	39.831	24.127	46.468	25.073	41.874	23.553	44.970	24.143	43.562	22.940	28.632	21.160	33.026
Manganês	ICP OES ¹	▼	▼	152	430	393	429	267	424	382	428	252	274	242	273	177	114	219	189
Mercúrio	CV AAS ³	0,15	0,71	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Molibdênio	ICP OES ¹	▼	▼	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00
Níquel	ICP OES ¹	20,9	51,6	5,52	5,60	13,0	12,3	10,7	11,5	12,0	10,1	9,32	10,7	12,7	13,0	13,2	12,9	10,3	11,3
Prata	ICP OES ¹	▼	▼	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
Selênio	ET AAS ²	▼	▼	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Tálio	ICP OES ¹	▼	▼	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30
Titânio	ICP OES ¹	▼	▼	389	338	513	507	240	325	443	323	444	411	340	325	283	149	270	128
Vanádio	ICP OES ¹	▼	▼	19,2	38,0	40,0	46,7	30,7	45,2	36,3	38,8	34,0	46,0	33,0	37,7	34,3	31,5	38,0	29,8
Zinco	ICP OES ¹	150	410	32,7	63,7	63,9	72,9	43,1	75,3	64,7	74,0	52,0	64,6	63,7	80,6	71,4	73,2	45,5	48,7

N1 (Nível 1): limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; N2 (Nível 2): limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota.

1: ICP OES com vista axial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

▼: parâmetro não legislado.

Notas:

a) Os valores de concentrações de metais estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 344, de 25/03/2004 referem-se à fração total de sedimento (<2,00 mm);

b) Os elementos As, Se e Hg foram determinados na amostra bruta (úmida);

c) Para o elemento boro, utilizar somente material plástico (polietileno, polipropileno, teflon® ou outro polímero adequado). Vidro borossilicato não deve ser usado a fim de evitar contaminação da amostra com boro que é parte da composição desse tipo de vidro;

d) Precisão (≤ 20%) adotada entre as replicatas para obtenção das médias (U.S EPA, 2001).

Tabela 41. Médias (n=3) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método alternativo U.S EPA 3051a (HNO₃ - HCl) - fração de sedimento <2,00 mm.

Metais	Técnicas Analíticas	Sedimentos mg.kg ⁻¹ (base seca)																	
		Conama		P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7		P8	
		N1	N2	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06
Alumínio	ICP OES ¹	▼	▼	23.647	36.672	28.998	26.335	28.882	27.140	45.127	32.972	26.151	32.097	28.681	32.220	25.464	27.736	29.367	25.893
Antimônio	ICP OES ¹	▼	▼	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10
Arsênio	ET AAS ²	8,2	70	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Bário	ICP OES ¹	▼	▼	15,0	24,4	28,4	23,4	17,2	23,9	26,5	29,3	22,3	20,9	22,4	29,3	19,0	24,3	20,4	24,9
Berílio	ICP OES ¹	▼	▼	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Boro	ICP OES ¹	▼	▼	80,9	91,8	108	101	114	105	124	104	118	132	114	118	135	114	131	135
Cádmio	ICP OES ¹	1,2	9,6	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Crômio	ICP OES ¹	81	370	13,9	31,0	29,2	29,7	26,8	28,9	28,8	31,1	24,7	28,3	34,3	36,5	27,0	34,4	24,7	31,2
Cobalto	ICP OES ¹	▼	▼	4,38	6,80	6,92	7,40	6,07	7,30	6,54	7,10	5,73	8,30	6,81	7,10	6,51	7,30	5,89	5,70
Cobre	ICP OES ¹	34	270	5,14	11,1	10,5	14,2	7,09	16,4	13,1	16,5	9,65	13,3	13,4	16,2	11,3	15,0	8,35	12,7
Chumbo	ICP OES ¹	46,7	218	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26
Estanho	ICP OES ¹	▼	▼	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Ferro	ICP OES ¹	▼	▼	16.278	36.672	24.764	39.845	25.082	41.467	26.275	41.997	22.589	46.049	29.575	45.135	21.376	36.841	24.373	33.127
Manganês	ICP OES ¹	▼	▼	177	483	495	431	310	420	463	425	300	285	303	279	214	116	266	107
Mercurio	CV AAS ³	0,15	0,71	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Molibdênio	ICP OES ¹	▼	▼	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00
Níquel	ICP OES ¹	20,9	51,6	5,31	8,00	12,4	12,3	9,74	11,9	11,0	11,8	9,25	14,8	14,5	14,9	15,9	14,2	9,47	10,1
Prata	ICP OES ¹	▼	▼	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
Selênio	ET AAS ²	▼	▼	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Tálio	ICP OES ¹	▼	▼	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30
Titânio	ICP OES ¹	▼	▼	393	303	553	558	276	278	474	376	513	521	555	535	292	586	259	292
Vanádio	ICP OES ¹	▼	▼	21,8	39,0	38,9	39,2	33,7	37,1	44,3	34,4	33,8	51,6	41,6	39,6	32,0	31,1	31,8	35,8
Zinco	ICP OES ¹	150	410	38,5	66,1	69,0	69,5	48,7	71,4	68,6	71,7	58,1	67,6	75,7	76,4	68,5	73,9	48,4	47,0

N1 (Nível 1): limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; N2 (Nível 2): limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota.

1: ICP OES com vista axial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

▼: parâmetro não legislado.

▲: determinação não realizada.

Notas:

a) Os valores de concentrações de metais estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 344, de 25/03/2004 referem-se à fração total de sedimento (<2,00 mm);

b) Os elementos As, Se e Hg não foram determinados devido às interferências causadas pela solubilização contendo HCl;

c) Os elementos As, Se e Hg foram determinados na amostra bruta (úmida);

d) Para o elemento boro, utilizar somente material plástico (polietileno, polipropileno, teflon® ou outro polímero adequado). Vidro borossilicato não deve ser usado a fim de evitar contaminação da amostra com boro que é parte da composição desse tipo de vidro;

e) Precisão (≤ 20%) adotada entre as replicatas para obtenção das médias (U.S EPA, 2001).

Tabela 42. Médias (n=3) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método U.S EPA 3051a (HNO₃) - fração de sedimento <63 µm.

Metais	Técnicas analíticas	Sedimentos mg.kg ⁻¹ (base seca)															
		P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7		P8	
		Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06
Alumínio	ICP OES ¹	22.260	41.468	21.363	27.787	20.320	40.293	24.717	35.140	20.750	34.689	16.910	28.113	21.667	20.161	19.200	21.923
Antimônio	ICP OES ¹	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10	<1,10
Arsênio	ET AAS ²	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Bário	ICP OES ¹	26,3	38,4	23,7	25,1	21,7	23,3	26,7	32,8	21,7	23,1	18,7	25,4	22,3	20,3	17,0	20,4
Berílio	ICP OES ¹	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Boro	ICP OES ¹	88,8	119	78,3	120	67,1	115	84,4	125	83,0	119	73,4	130	76,8	128	92,5	138
Cádmio	ICP OES ¹	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Crômio	ICP OES ¹	25,6	29,6	25,9	25,5	28,7	21,4	27,5	24,6	24,0	23,3	25,2	26,0	26,6	21,2	23,8	20,9
Cobalto	ICP OES ¹	6,92	7,80	7,01	6,20	7,09	7,20	6,53	6,10	5,89	5,90	6,26	6,00	6,87	6,20	5,27	4,80
Cobre	ICP OES ¹	10,7	13,8	8,99	15,1	7,52	16,9	10,6	15,1	8,13	12,8	11,1	16,1	12,4	12,7	8,53	8,40
Chumbo	ICP OES ¹	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26	<0,26
Estanho	ICP OES ¹	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Ferro	ICP OES ¹	27.007	43.081	25.390	36.464	24.790	43.740	25.100	40.930	24.357	42.371	23.980	32.297	23.020	32.920	21.300	27.259
Manganês	ICP OES ¹	283	436	417	432	297	442	383	430	258	282	225	234	181	115	206	109
Mercúrio	CV AAS ³	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Molibdênio	ICP OES ¹	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00
Níquel	ICP OES ¹	10,6	10,7	11,9	15,2	11,3	11,4	10,9	9,60	9,46	10,1	11,8	11,1	12,7	10,9	9,56	9,80
Prata	ICP OES ¹	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00	<1,00
Selênio	ET AAS ²	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
Tálio	ICP OES ¹	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30	<2,30
Titânio	ICP OES ¹	555	619	499	649	321	453	510	623	488	558	331	574	391	691	382	644
Vanádio	ICP OES ¹	35,0	48,8	35,7	34,2	30,8	35,6	32,3	38,1	34,7	51,0	31,3	31,6	35,3	31,3	34,0	35,1
Zinco	ICP OES ¹	58,7	78,7	62,3	103	49,0	102	63,0	93,1	56,3	100	61,7	97,6	66,7	97,6	44,0	69,7

1: ICP OES com vista axial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

▼: parâmetro não legislado.

▲: determinação não realizada.

Notas:

a) Os elementos As, Se e Hg não foram determinados devido às dificuldades de separação da fração <63 µm em amostras úmidas;

b) Para o elemento boro, utilizar somente material plástico (polietileno, polipropileno, teflon® ou outro polímero adequado). Vidro borossilicato não deve ser usado a fim de evitar contaminação da amostra com boro que é parte da composição desse tipo de vidro;

c) Precisão (≤ 20%) adotada entre as replicatas para obtenção das médias (U.S EPA, 2001).

Tabela 43. Médias (n=3) das concentrações de metais em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP) - método U.S EPA 3052 (HNO₃-HCl-HF) – fração de sedimento <2,00 mm.

Metais	Técnicas analíticas	Sedimentos mg.kg ⁻¹ (base seca)															
		P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7		P8	
		Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06
Alumínio	ICP OES ¹	17.310	18.900	18.250	20.800	26.390	30.703	30.800	30.550	29.650	39.993	39.870	42.060	31.470	38.920	38.150	31.750
Antimônio	ICP OES ¹	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Arsênio	ET AAS ²	14,4	11,5	12,6	16,0	12,8	15,0	14,7	19,8	11,0	19,2	15,2	12,8	10,8	12,3	13,6	10,4
Bário	ICP OES ¹	57,2	56,5	68,7	69,8	68,4	74,9	42,7	34,1	55,6	42,8	89,6	79,4	68,2	73,4	37,1	48,6
Berílio	ICP OES ¹	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Boro	ICP OES ¹	43,7	56,5	79,3	82,5	75,9	80,6	87,5	86,0	93,5	85,8	94,7	85,3	75,2	82,6	106	120
Cádmio	ICP OES ¹	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Crômio	ICP OES ¹	31,2	46,8	45,0	49,4	50,8	54,4	47,0	52,0	60,0	58,2	50,0	60,2	63,9	58,3	57,0	52,7
Cobalto	ICP OES ¹	9,36	16,5	15,7	17,7	16,3	16,0	15,4	15,7	13,2	16,6	14,3	16,7	12,5	17,0	11,7	13,5
Cobre	ICP OES ¹	8,31	12,4	14,7	13,8	12,6	15,3	16,9	15,6	14,4	12,4	15,7	16,2	13,9	15,1	10,9	9,72
Chumbo	ICP OES ¹	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0
Estanho	ICP OES ¹	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00	<5,00
Ferro	ICP OES ¹	20.370	26.520	33.127	29.010	35.297	30.680	37.043	31.860	31.140	33.120	34.404	33.020	31.180	30.670	29.337	27.090
Manganês	ICP OES ¹	369	372	593	627	319	351	389	375	589	335	433	387	358	342	379	386
Mercúrio	CV AAS ³	0,11	0,18	0,24	0,33	<0,02	<0,02	0,25	0,24	0,21	0,11	0,43	0,15	0,30	0,17	0,10	0,13
Molibdênio	ICP OES ¹	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00	<4,00
Níquel	ICP OES ¹	30,2	29,7	37,6	29,3	35,5	29,1	23,9	25,1	34,0	27,7	20,2	29,0	29,2	30,9	21,3	24,3
Prata	ICP OES ¹	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00	<2,00
Selênio	ET AAS ²	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Tálio	ICP OES ¹	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0	<20,0
Titânio	ICP OES ¹	204	341	343	339	400	343	367	336	368	367	327	344	353	365	328	345
Vanádio	ICP OES ¹	35,1	68,3	64,7	75,9	64,2	73,8	67,7	71,6	66,8	77,8	62,1	73,5	75,3	77,8	80,7	72,8
Zinco	ICP OES ¹	50,0	72,9	85,1	85,0	64,2	74,1	82,8	69,8	66,8	62,8	81,4	75,1	86,8	77,2	59,8	49,8

1: ICP OES com vista radial; 2: Forno de grafite; 3: Geração de vapor frio.

Notas:

a) Os elementos As, Se e Hg foram determinados na amostra bruta (úmida);

b) Para o elemento boro, utilizar somente material plástico (polietileno, polipropileno, teflon® ou outro polímero adequado). Vidro borossilicato não deve ser usado a fim de evitar contaminação da amostra com boro que é parte da composição desse tipo de vidro;

c) Nas determinações desses elementos em meio HF, o canal central da tocha foi substituído por um outro material mais resistente (cerâmica). Igualmente, a câmara de expansão utilizada foi substituída por um outro polímero resistente ao HF;

d) Precisão (≤ 20%) adotada entre as replicatas para obtenção das médias (U.S EPA, 2001).

Tabela 44. Médias (n=3) das concentrações (mg.kg⁻¹) de nutrientes em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Nutrientes	Conama Nº 344 (valor alerta)	Sedimentos mg.kg ⁻¹ (base seca)															
		P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7		P8	
		Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06
NKT ⁽¹⁾	4.800	1.648	1.990	3.525	1.610	1.531	2.490	5.328	4.550	4.413	3.960	4.766	3.320	5.164	2.650	5.049	2.770
PT ⁽²⁾	2.000	336	609	547	720	488	651	792	515	530	787	573	506	623	312	594	263

1: nitrogênio Kjeldahl expresso como mg N.kg⁻¹2: fósforo total expresso como mg P.kg⁻¹.

Nota: Precisão (≤ 20%) adotada entre as replicatas para obtenção das médias (U.S EPA, 2001).

Tabela 45. Médias (n=2) das concentrações (%) de carbono elementar em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Parâmetros	Sedimentos % (base bruta)															
	P1		P2		P3		P4		P5		P6		P7		P8	
	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06	Ag./04	Fev./06
Carbono (C)	1,23	1,56	1,50	1,78	1,10	1,77	1,62	1,91	1,92	2,32	1,90	2,76	1,93	2,48	2,37	3,95

Nota: Precisão (≤ 20%) adotada entre as replicatas para obtenção das médias (U.S EPA, 2001).

Tabela 46. Ponto 1 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa (Ag./04)
grânulo	4,00 – 2,000	<-1	0,70
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,82
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	2,09
areia média	0,500 – 0,250	2,0	9,36
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	20,02
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	22,40
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	44,61

Nota: % grânulo: 0,70; % areia: 54,69; % silte – argila: 44,61.

Tabela 47. Ponto 1 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
Grânulo	> 2,000	0,0	0,00	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	1,33	0,11
areia média	0,500 – 0,250	2,0	11,97	0,11
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	28,79	1,50
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	23,66	10,29
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	6,06	8,31
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	5,49	12,81
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	5,49	15,11
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	4,16	13,08
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	13,06	9,33

Notas:

a) % areia: 65,75; % silte: 21,19; % argila: 13,06;

b) % areia: 12,00; % silte: 49,30; % argila: 38,69.

Tabela 48. Ponto 2 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa (Ag./04)
Grânulo	4,00 – 2,000	<-1	2,77
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	1,78
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,92
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,78
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	0,92
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	5,02
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	87,81

Nota: % grânulo: 2,77; % areia: 9,42; % silte – argila: 87,81.

Tabela 49. Ponto 2 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
Grânulo	> 2,000	0,0	0,00	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,83	0,09
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	1,84	0,61
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	8,18	3,27
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	8,14	3,20
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	12,17	8,44
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	14,39	9,72
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	12,75	10,66
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	41,70	64,01

Notas

a) % areia: 10,85; % silte: 47,45; % argila: 41,70;

b) % areia: 3,97; % silte: 32,02; % argila: 64,01.

Tabela 50. Ponto 3 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa (Ag./04)
Grânulo	4,00 – 2,000	<-1	0,90
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,61
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,38
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,27
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	0,59
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	14,71
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	82,54

Nota: % grânulo: 0,90; % areia: 16,56; % silte – argila: 82,54.

Tabela 51. Ponto 3 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
Grânulo	> 2,000	0,0	0,12	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,37	0,00
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	2,32	0,14
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	11,97	3,29
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	6,11	5,44
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	12,28	10,30
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	13,07	15,81
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	11,36	13,02
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	42,39	52,00

Notas:

a) % areia: 14,78; % silte: 42,82; %argila: 42,39;

b) % areia: 3,43; % silte: 44,56; %argila: 52,00.

Tabela 52. Ponto 4 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa (Ag./04)
Grânulo	4,00 – 2,000	<-1	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,00
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	0,08
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	0,85
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	99,07

Nota: % grânulo: 0,00; % areia: 0,93; % silte – argila: 99,07.

Tabela 53. Ponto 4 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
Grânulo	> 2,000	0,0	0,00	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,24	0,12
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	0,48	0,63
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	2,66	4,74
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	6,05	4,90
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	11,85	12,78
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	14,27	17,03
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	11,85	14,74
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	52,60	45,06

Notas:

a) % areia: 3,39; % silte: 44,01; % argila: 52,60;

b) % areia: 5,49; % silte: 49,45; % argila: 45,06.

Tabela 54. Ponto 5 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa (Ag./04)
grânulo	4,00 – 2,000	<-1	0,32
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,41
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,31
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,43
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	1,19
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	4,17
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	93,17

Nota: % grânulo: 0,32; % areia: 6,51; % silte – argila: 93,17.

Tabela 55. Ponto 5 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
grânulo	> 2,000	0,0	0,00	0,00
areia m. grossa	2,000 - 1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00	0,03
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,24	0,20
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	1,22	0,57
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	6,11	1,67
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	6,05	6,73
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	11,85	14,13
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	14,27	17,18
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	11,85	15,25
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	52,60	44,24

Notas:

a) % areia: 3,39; % silte: 44,01; % argila: 52,60;

b) % areia: 2,47; % silte: 53,29; % argila: 44,24.

Tabela 56. Ponto 6 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa (Ag./04)
grânulo	4,00 – 2,000	<-1	0,00
areia m. grossa	2,000 - 1,000	0,0	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,06
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	0,15
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	0,87
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	98,92

Nota: % grânulo: 0,00; % areia: 1,06; % silte – argila: 98,92.

Tabela 57. Ponto 6 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
grânulo	> 2,000	0,0	0,00	0,00
areia m. grossa	2,000 - 1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,00	0,00
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	1,42	0,12
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	2,66	0,95
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	9,15	2,36
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	13,77	1,89
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	14,65	36,47
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	11,55	17,43
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	46,80	40,78

Notas:

a) % areia: 4,09; % silte: 49,11; % argila: 46,80;

b) % areia: 1,06; % silte: 58,16; % argila: 40,78.

Tabela 58. Ponto 7 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa (Ag./04)
grânulo	4,00 – 2,000	<-1	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,09
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	0,28
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	2,63
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	97,00

Nota: % grânulo: 0,00; % areia: 3,00; % silte – argila: 97,00.

Tabela 59. Ponto 7 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
grânulo	> 2,000	0,0	0,00	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,45	0,00
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	1,12	0,66
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	4,93	2,52
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	8,52	3,51
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	13,79	8,21
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	15,36	9,80
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	12,44	10,26
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	43,39	65,03

Notas:

a) % areia: 6,60; % silte: 50,11; % argila: 43,39;

b) % areia: 3,18; % silte: 31,79; % argila: 65,03.

Tabela 60. Ponto 8 – método por peneiramento em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	Massa (g)	% em massa (Ag./04)
grânulo	4,00 – 2,000	<-1	0,120	0,25
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,060	0,12
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,050	0,10
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,060	0,12
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	0,130	0,27
areia m. fina	0,125 – 0,061	4,0	0,560	1,16
silte grosso - argila	0,061 - <0,004	=5	47,140	97,96

Nota: % grânulo: 0,25; % areia: 1,79; % silte – argila: 97,96.

Tabela 61. Ponto 8 – método por pipetagem em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Fração	mm	Classe (Phi)	% em massa ^(a) (Ag./04)	% em massa ^(b) (Fev./06)
grânulo	> 2,000	0,0	0,00	0,00
areia m. grossa	2,000 -1,000	0,0	0,00	0,00
areia grossa	1,000 – 0,500	1,0	0,00	0,00
areia média	0,500 – 0,250	2,0	0,00	0,12
areia fina	0,250 – 0,125	3,0	1,95	0,12
areia m. fina	0,125 – 0,063	4,0	0,88	0,73
silte muito grosso	0,063 – 0,031	5,0	11,02	5,52
silte grosso	0,031 – 0,016	6,0	16,81	13,15
silte médio	0,016 – 0,008	7,0	17,08	19,10
silte fino	0,008 – 0,004	8,0	13,96	15,29
silte muito fino-argila	<0,004	9,0	38,30	45,96

Notas:

a) % areia: 2,83; % silte: 58,87; % argila: 38,30;

b) % areia: 0,98; % silte: 53,07; % argila: 45,96.

Tabela 62. Resumo dos valores de determinação granulométrica para fins de comparação de métodos em amostras de sedimentos do Canal de Bertioga (SP).

Métodos	% grânulo	% areia	% silte-argila
P1 - peneiramento	0,70	54,69	44,61
P1 - pipetagem	0,00	65,75	34,25
P2 - peneiramento	2,77	9,42	87,81
P2 - pipetagem	0,00	10,85	89,15
P3 - peneiramento	0,90	16,56	82,54
P3 - pipetagem	0,00	14,78	85,21
P4 - peneiramento	0,00	0,93	99,07
P4 - pipetagem	0,00	3,39	96,61
P5 - peneiramento	0,32	6,51	93,17
P5 - pipetagem	0,00	3,39	96,61
P6 - peneiramento	0,00	1,08	98,92
P6 - pipetagem	0,00	4,09	95,91
P7 - peneiramento	0,00	3,00	97,00
P7 - pipetagem	0,00	6,50	93,50
P8 - peneiramento	0,25	1,79	97,96
P8 - pipetagem	0,00	2,83	97,17

Nota: Os resultados para estudo de comparação referem-se aos dados obtidos na campanha 1 onde os dois métodos foram executados em paralelo. O método por peneiramento foi realizado pelo laboratório do IPT-SP e o método por pipetagem foi realizado pelo laboratório da CETESB-SP.

APÊNDICE B
Figuras de mérito

Tabela 63. Curvas analíticas utilizadas determinação de metais.

Elementos	Curvas analíticas (mg.L ⁻¹)				
	Instrumentos (modelo/marca)	Tipos de amostras analisadas	P1	P2	P3
Alumínio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento	100	500	1.000
Alumínio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Água	2,0	10,0	40,0
Antimônio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	0,5	2,0	4,0
Arsênio	SIMAA 6000 – PERKIN ELMER	Sedimento/Água/Tecido Biológico	0,010	0,050	0,100
Berílio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	0,2	0,4	1,00
Bário	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	1,0	2,0	4,0
Boro	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	1,0	2,0	4,0
Cádmio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	0,5	2,0	4,0
Cobalto	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	0,5	2,0	4,0
Cobre	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	0,5	2,0	4,0
Chumbo	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	1,0	2,0	10,0
Crômio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	0,5	2,0	4,0
Estanho	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	1,0	2,0	5,0
Ferro	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento	100	500	1.000
Ferro	CIROS & MODULA – SPECTRO	Água	3,0	15,0	60,0
Manganês	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	10,0	20,0	50,0
Mercúrio	FIMS 100 – PERKIN ELMER	Sedimento/Água/Tecido Biológico	0,0005	0,0025	0,0050
Molibdênio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	1,0	2,0	4,0
Níquel	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	1,0	2,0	4,0
Prata	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	0,2	0,4	1,0
Selênio	SIMAA 6000 – PERKIN ELMER	Sedimento/Água/Tecido Biológico	0,010	0,050	0,100
Tálio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	0,2	0,4	1,00
Titânio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	1,0	4,0	10,0
Vanádio	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água	2,0	4,0	10,0
Zinco	CIROS & MODULA – SPECTRO	Sedimento/Água/Tecido Biológico	2,0	4,0	10,0

Nota: As curvas analíticas foram obtidas com coeficiente de correlação >0,995.

Tabela 64. Limites de detecção de elementos determinados por espectrometria atômica.

Metais	Símbolos	Técnicas analíticas	Configuração	Comp. de onda (nm) ^c	LoD ^a (mg.L ⁻¹)	LoD ^b (mg.kg ⁻¹)
Alumínio	Al	ICP OES	Axial	394,401	0,0054	0,54
Alumínio	Al	ICP OES	Radial	308,220	0,10	10,0
Antimônio	Sb	ICP OES	Axial	217,581	0,011	1,10
Antimônio	Sb	ICP OES	Radial	206,83	0,10	10,0
Arsênio	As	ET AAS	THGA	193,70	0,002	0,20
Berílio	Be	ICP OES	Axial	313,042	0,0003	0,03
Berílio	Be	ICP OES	Radial	313,042	0,001	0,10
Bário	Ba	ICP OES	Axial	455,403	0,0007	0,07
Bário	Ba	ICP OES	Radial	455,403	0,02	2,00
Boro	B	ICP OES	Axial	249,678	0,004	0,40
Boro	B	ICP OES	Radial	249,77	0,03	3,00
Cádmio	Cd	ICP OES	Axial	226,502	0,0002	2,00
Cádmio	Cd	ICP OES	Radial	226,502	0,005	5,00
Cobalto	Co	ICP OES	Axial	228,616	0,0009	0,09
Cobalto	Co	ICP OES	Radial	228,616	0,06	6,00
Cobre	Cu	ICP OES	Axial	327,396	0,0021	0,21
Cobre	Cu	ICP OES	Radial	324,754	0,01	1,00
Chumbo	Pb	ICP OES	Axial	168,22	0,003	0,30
Chumbo	Pb	ICP OES	Radial	220,351	0,10	10,0
Crômio	Cr	ICP OES	Axial	267,716	0,0005	0,05
Crômio	Cr	ICP OES	Radial	267,716	0,01	1,00
Estanho	Sn	ICP OES	Axial	189,989	0,03	5,00
Estanho	Sn	ICP OES	Radial	189,989	0,05	5,00
Ferro	Fe	ICP OES	Axial	261,187	0,0061	0,06
Ferro	Fe	ICP OES	Radial	259,94	0,10	10,0
Manganês	Mn	ICP OES	Axial	293,930	0,0003	0,03
Manganês	Mn	ICP OES	Radial	257,610	0,004	0,40
Mercúrio	Hg	CV AAS	Fias	253,7	0,00001	0,02
Molibdênio	Mo	ICP OES	Axial	202,030	0,004	0,40
Molibdênio	Mo	ICP OES	Radial	202,030	0,04	4,00
Níquel	Ni	ICP OES	Axial	231,604	0,001	0,10
Níquel	Ni	ICP OES	Radial	231,604	0,02	2,00
Prata	Ag	ICP OES	Axial	328,068	0,005	1,00
Prata	Ag	ICP OES	Radial	328,068	0,02	2,00
Selênio	Se	ET AAS	THGA	196,0	0,002	0,20
Tálio	Tl	ICP OES	Axial	132,171	0,023	2,30
Tálio	Tl	ICP OES	Radial	132,171	0,20	20,0
Titânio	Ti	ICP OES	Axial	368,520	0,0014	0,14
Titânio	Ti	ICP OES	Radial	334,94	0,01	1,00
Vanádio	V	ICP OES	Axial	292,464	0,002	0,20
Vanádio	V	ICP OES	Radial	292,464	0,04	4,00
Zinco	Zn	ICP OES	Axial	213,856	0,0015	0,15
Zinco	Zn	ICP OES	Radial	213,856	0,02	2,00

(a): Limites de detecção expressos para amostras aquosas.

(b): Limites de detecção expressos para amostras de sedimentos.

Nota: Os comprimentos de onda utilizados são recomendados devido à sua sensibilidade e total aceitação. Outros comprimentos de onda podem ser usados caso forneçam a sensibilidade desejada e possam ser tratados com as mesmas técnicas corretivas para controle de interferências espectrais. Os LoDs aqui apresentados devem ser vistos como uma orientação analítica, pois podem variar de acordo com o instrumento utilizado e dependendo das condições de otimização selecionadas.

Tabela 65. Limites de detecção para constituintes inorgânicos.

Parâmetros	Técnicas analíticas	Configuração	Comp. de onda (nm)	LD ¹ (mg . L ⁻¹)	LD ² (mg . kg ⁻¹)
Nitrogênio Kjeldahl	Colorimetria	Auto - Analyser	660	0,03	3,00
Nitrogênio amoniacal	Colorimetria	Auto - Analyser	660	0,03	3,00
Nitrogênio nitrato	Colorimetria	Auto - Analyser	540	0,20	20,0
Nitrogênio nitrito	Colorimetria	Auto - Analyser	540	0,004	0,40
Cloreto	Colorimetria	Auto - Analyser	490	0,50	500
Fosfato (orto)	Colorimetria	Auto - Analyser	880	0,007	0,70
Fósforo total	Colorimetria	Auto - Analyser	880	0,03	3,00

1. Limites de detecção expressos para amostras aquosas.

2. Limites de detecção expressos para amostras de sedimentos.

Tabela 66. Curvas analíticas para determinação de constituintes inorgânicos.

Parâmetros	Curvas analíticas (mg/L)				
	Instrumentos (modelo/marca)	Tipos de amostras analisadas	P1	P2	P3
Nitrogênio Kjeldahl	San Plus System - Skalar	sedimento	0,2	0,4	2,0
Nitrogênio amoniacal	San Plus System - Skalar	água	0,2	0,4	1,0
Nitrogênio nitrato	San Plus System - Skalar	água	1,0	3,0	5,0
Nitrogênio nitrito	San Plus System - Skalar	água	0,04	0,08	0,2
Cloreto	San Plus System - Skalar	água	10,0	20,0	50,0
Fósforo total	San Plus System - Skalar	sedimento	0,4	0,8	2,0

Nota: As curvas analíticas foram obtidas com coeficientes de correlação >0,995.

APÊNDICE C
Representações *boxplot*

Figura 83. Representação *boxplot* para o elemento Al.

Para o elemento Al, o valor 45.127 do ponto 4-a (digestão com HNO_3) foi considerado valor anômalo.

Figura 84. Representação *boxplot* para o elemento Ba.

Para o elemento Ba nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 85. Representação *boxplot* para o elemento B.

Para o elemento B nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 86. Representação *boxplot* para o elemento Cr.

Para o elemento Cr, os valores 14,2 do ponto 1-a (digestão com HNO₃) e 13,0 do ponto 1-a (digestão com HNO₃ + HCl) foram considerados valores anômalos.

Figura 87. Representação *boxplot* para o elemento Co.

Para o elemento Co nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 88. Representação *boxplot* para o elemento Cu.

Para o elemento Cu nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 89. Representação *boxplot* para o elemento Fe.

Para o elemento Fe nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 90. Representação *boxplot* para o elemento Mn.

Para o elemento Mn nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 91. Representação *boxplot* para o elemento Ni.

Para o elemento Ni, os valores 5,52 e 5,60 dos pontos 1-a e 1-b (digestão com HNO₃) foram considerados valores anômalos.

Figura 92. Representação *boxplot* para o elemento Ti.

Para o elemento Ti nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 93. Representação *boxplot* para o elemento V.

Para o elemento V, os valores 19,2 do ponto 1-a (digestão com HNO₃) e 21,8 do ponto 1-a (digestão com HNO₃ + HCl) foram considerados valores anômalos.

Figura 94. Representação *boxplot* para o elemento Zn.

Para o elemento Zn nenhum valor anômalo foi detectado.

Figura 95. Representação *boxplot* para a fração areia.

Para a fração areia, os valores 54,69 e 65,75 do ponto 1 foram considerados valores anômalos.

Figura 96. Representação *boxplot* para a fração silte-argila.

Para a fração silte-argila, os valores 44,6 e 34,3 do ponto 1 foram considerados valores anômalos.

APÊNDICE D
Imagens fotográficas das coletas realizadas
no Canal de Bertioga (SP) em 2004 e 2006

Profa. Elisabeth – 1ª visita para vistoria no Canal de Bertioga em março de 2004.

Venício e Paulo – 1ª visita para vistoria no Canal de Bertioga em março de 2004.

César e Venício – 1ª Coleta no Canal de Bertioga em agosto de 2004.

Maria, César, Venício, Gilson e Vanderlei – 1ª Coleta no Canal de Bertioga em agosto de 2004.

Oswaldo, Venício e Gilson – 2ª Coleta no Canal de Bertioga em fevereiro de 2006.

Venício – 2ª Coleta no Canal de Bertioga em fevereiro de 2006.

Ponto 1 - Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Ponto 2 – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Ponto 3 – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Ponto 4 – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Ponto 5 – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Ponto 6 – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Ponto 7 – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Ponto 8 – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

Largo do Candinho – Canal de Bertioga – fevereiro de 2006.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. **American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** 18th ed. New York, APHA, AWA, WEF, 1992.

ARRUDA, M.A.Z. **Mecanização do Preparo de Amostras com o Emprego de Forno de Microondas**. Universidade Federal de São Carlos – São Paulo. Disponível em <www.lavoisier.d.q.ufscar.br/Labs/gaia/infoprep/instrumentação.htm> em Novembro de 2003.

ATSDR. **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**. Public Health Statement for Tin. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, 2003.

AZEVEDO, F.A e CHASIN, A.A.M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

BAIRD, COLIN. **Química Ambiental**. 2^a ed. – Porto Alegre: Editora Bookman, 2002.

BARROSO, L.P. **Análise Multivariada**. Trabalho apresentado na 48^a Reunião Anual de Região Brasileira da Sociedade Internacional de Biometria, Julho de 2003 em Lavras, Minas Gerais.

BATTS, D. e CUBBAGE, J. **Summary of Guidelines for Contaminated Freshwater Sediments**. Washington State of Department of Ecology. Publication Nº 95-308. Disponível em 23 de Maio de 2005 em <<http://www.ecy.wa.gov/pubs/95308.pdf>>

BATLEY, G.E. **Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems**. CRC Press, Inc. International Standard Book Number 0-8493-4712-2. Second Printing, Florida, USA, 1990.

BEATY, R.D e KERBER J.D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrometry**. Norwalk, CT, USA, 1993.

CAMPOS, M.L.A.M e JARDIM, W.F. **Apectos Relevantes da Biogeoquímica da Hidrosfera**. Química Nova na Escola, 2003.

CCME. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquactic Life**. CCME EPC-98E. Ottawa, Canada, 1999.

CETESB. **Mapeamento dos Ecossistemas Costeiros do Estado de São Paulo**. Secretaria do Meio Ambiente, 1999.

CETESB. **Sistema estuarino de Santos e São Vicente**. Relatório Técnico, PROCOP, 2001.

CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo/2002/CETESB**. São Paulo, CETESB, 2002.

CHAPMAN, P.M e ANDERSON J. **A Decision-Making Framework for Sediment Contamination**. Inegrated Environmental Assessment and Management – Volume 1, Number 3 – pp. 163-173, SETAC, Canada, 2005.

CHUI, Q.S.H, IAMASHITA, C.O e BISPO, J.M.A. **Estudo de Homegeneidade de Lote de Material de Silício Metálico Candidato a Material de Referência**. Química Nova, vol. 28, nº3, p.497-501, Maio e Junho de 2005.

CICAD. CONCISE INTERNATIONAL CHEMICAL ASSESSMENT DOCUMENT 33 - **Barium and Barium Compounds**. Relatório Disponível em 25 de Maio de 2005 em Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad33.htm>>

CUNHA, U.S; MACHADO, S.A e FILHO A.F. **Uso da Análise Exploratória de Dados e de Regressão Robusta na Avaliação do Crescimento de Espécies Comerciais de Terra Firme da Amazônia**. Rev. Árvore, Junho/Ag. 2002, vol.26, nº4, p.391-402.

CURTIUS, ADILSON J., SEIBERT, EDSON.L.; FIEDLER, HAID. **Evaluating Trace Element Contamination in Mariculture Activities: Partial Results of a Case Study Carried out in the Costal Region of Santa Catarina, Brazil**. Química Nova, Jan/Fev.2003, vol.26, nº1.p.44-52. ISSN 0100-4042.

DEH. Department of the Environment and Heritage. **National Ocean Disposal Guidelines for Dredged Material**. Doc. ISBN 0-0642-54831-5. Environment Australia, 2002.

DSE. Department of Sustainability and Environment. **Coast and Marine**. Disponível em <www.dse.vic.gov.au> em 10/11/2005.

EICHELER B.B; RODRIGUES A.R e EICHELER P.P.B. **Utilização de Foraminíferos no Monitoramento do Canal de Bertioga**. Atlântica, Rio Grande, 25(1): 35-21, 2003.

EURACHEM. **The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. Eurachem Guide – ISBN:0948926-12-0. United Kingdom, 1998.

FIGUEIREDO J.R; ALBERTO G. e BREHME, ISA. **Amostragem Geológica na Pesquisa Mineral**. Rev. Bras. Geof. Vol.18, nº 3, p.260-280, 2000.

FREEDEN, K.J e BOSS,C.B. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. Second Edition, Perkin Elmer Corporation, USA, 1997.

HAIR, J.R; ANDERSON, R.E; THATAM, R.L e BLACK, W.C. **Análise Multivariada de Dados**. Porto Alegre: Bookman 2005.

HOWE, P.D e DOBSON, S. **Silver Compounds: Environmental Aspects**. Concise International Chemical Assesment Document 44. World Health Organization, Geneva, 2002.

IRWIN, R.J. *et al.* **Beryllium Environmental Hazard Summary**. Environmental Contaminants Encyclopedia. Colordado, July, 1997.

JUN-JIE, W.; ZHEN-YU L.; JING, S.; YIN-MEI,Z e QIN-HAI, H. **Effects of pH and Eh on Release of Nitrogen and Phosphorus from Sediments of West Lake**. Journal of Zhejiang University Science . V. 4, Nº 3, P.358-362, May-June, 2003.

KRUG, F. J. **Métodos de Decomposição de Amostras**. CENA/USP. Piracicaba, São Paulo, 1999.

LENNTECH. Chemical Properties of Vanadium – **Heath Effects of Vanadium. Water Treatment and Air Purification Holding B.V.** Disponível em <www.lenntech.com> em 05 de Junho de 2005. Netherlands, 2005

MANAHAN, S.E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. Second Edition. Lewis Publishers. USA, 2001.

MARQUEZ, K.S. **Estudo dos Metais e outros Elementos Presentes nos Sedimentos das Regiões Costeiras de São Sebastião e Ubatuba – Litoral Norte do Estado de São Paulo**. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química, São Paulo (2001).

MILLER, C.V; ADELSON, J.M e HELZ, G.R. **Reconstruction the Rise of Recent Coastal Anoxia; Molybdenum in Chesapeake Bay Sediments**. Published by Pergamon, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65. Nº2, pp. 237-252.USA, 2001.

MOE. Ministry of Ontario Environment. **Guidelines for the Protection and Management of Sediment Quality in Ontario**. Doc. ISBN 07-7729-9248-7. Ontario, Canada, 2003. 32p.

MOITA, G.C e MOITA J.M. **Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados**. *Química Nova*, 21 (4) 1998.

MUDROCH, A e MACKNIGHT S.D. **Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling**. CRC Press, Second edition, 1997.

MOREIRA, R.CA e BOAVENTURA, G.R. **Regional Geochemical Reference for the Interpretation of the Chemical Elements Concentrations in the Sediment Samples from Lago Paranoá -DF**. *Quím. Nova.*, São Paulo, v. 26, n. 6, 2003.

NIEMAN, T.A; HOLLER F.J e SKOOG D.A. **Princípios de Análise Instrumental**. Editora Bookman, 5ª ed, Porto Alegre, 2002.

NOMURA, C. S. **Estudo de Parâmetros Associados à Análise Direta de Sólidos por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica**. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 03/03/2006.

O'CONNOR, T.P. **National Distribution of Chemical Concentrations in Mussels and Oysters in the USA**. Elsevier, Marine Environmental Research Nº 53, 117-243, 2002.

OLIVEIRA, T.M.V. **Amostragem não Probabilística: Adequação de Situações para uso e Limitações de amostras por Conveniência, Julgamento e Quotas**. Disponível em <www.fecap.br/adm_online/art23/tania2.htm> em 21/10/2005.

PERKIN ELMER. **Guide to Inorganic Analysis**. Perkin Elmer Life and Analytical Sciences. Shelton, USA, 2004.

QUINÁGLIA, G.A. **Estabelecimento de um Protocolo Analítico de Preparação de Amostras de Solos para Determinação de Metais e sua Aplicação em um Estudo de Caso**. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

RIBANI, M; BOTTOLI C.B.G; JARDIM I.C.S.F e MELO L.F.C. **Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos**. Quím. Nova, Vol.27, Nº 5, 771-780, 2004.

ROCHA, J.C; ROSA A.H e CARDOSO A.A. **Introdução à Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

SALOMONS, W e STIGLIANI, W.M. **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Nonlinear Responses**. Berlin (Germany), Springer, 1995.

SCHAUB, G. **Thallium: Environmental Health Criteria 182**. International Programme on Chemical Society. World Health Organization, Geneva, 1996.

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

U.S FDA. **Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cadmium and Lead in Food Using Microwave Assisted Decomposition. Elemental Analysis Manual for Food and Related Products**. U. S Food and Drug Administration, Revision Draft E, Jan. 2002

UNEP. **Manual for the Geochemical Analyses of Marine Sediments and Suspended Particulate Matter. Reference Methods for Marine**. Pollution Studies Nº 63, United Nations Environment Program (UNEP) 1995.

US.EPA. **Inductively Coupled Plasma – Atomic Absorption Emission Spectrometry**. Method 6010B. Revision 2, December 1996.

US.EPA. **Recommended Guidelines for Sampling Marine Sediment, Water Column and Tissue in Puget Sound**. Environmental Protection Agency, Region 10, Seattle, Washington, Sampling Chapter, April 1997.

US.EPA. **Method U.S EPA 3051A. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils.** Revision 1, Jan. 1998.

US.EPA. **Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual EPA 823-B-01-002.** U.S Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington. DC, 2001.

US.EPA. **Mid Atlantic Integrated Assessment Estuaries (MAIA-E) 1997-98.** Summary Report Report, EPA/620/R-02/2003. U.S. Environmental Protection Agency, Atlantic Ecology Division, Narragansett, RI, 2002.

US.Geological Survey. **Statistics for Antimony - Lower Limit of Determination; N, Number; Dev, deviation.** Manuscript Approved for Publication in September 23, 2002. Disponível em 27 de maio de 2005 em < <http://geology.cr.usgs.gov>>.

USP. **Metais Pesados: Um perigo Eminente.** Universidade de São Paulo. Disponível em <http://icb.usp.br/~bmm/_cien_1.html>. Acesso em: 31 jan. 2006.

VAITSMAN, D.S, et al. **Para que Servem os Elementos Químicos.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VITORIANO, P.O. **Espectrometria de Absorção Atômica: da Teoria à Prática.** Curso do Instituto de Química-USP, São Paulo, 2000.