UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

AFRANIO REIS RODRIGUES PRIMO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO RESERVATÓRIO DO FUNIL NA QUALIDADE
DA ÁGUA DO RIO PARAÍBA DO SUL**

SÃO PAULO

Data do Depósito na SPG:

01/12/06

AFRANIO REIS RODRIGUES PRIMO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO RESERVATÓRIO DO
FUNIL NA QUALIDADE DA ÁGUA DO RIO PARAÍBA DO
SUL**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Química. (Área: Química Analítica).*

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisabeth de Oliveira

SÃO PAULO

2006

À minha mãe Glorinha, exemplo de luta, à minha Beatriz e a meus filhos, com afeto.

AGRADECIMENTOS

À professora doutora Elisabeth de Oliveira, pela orientação e suporte ao longo desta jornada.

À minha esposa Beatriz, que suportou o aumento da entropia no lar, pela força psicológica de alentar-me sempre.

À FAPESP, ao IQ USP e a seus professores, e à INB.

À minha filha Lillian e à amiga Alessandra pelo suporte na informática.

Aos jovens do Laboratório de Monitoração Ambiental da INB pelo apoio que me deram na coleta e preparação das amostras ambientais e análise de urânio.

Enfim, obrigado a todos que me ajudaram a chegar lá.

RESUMO

O rio Paraíba do Sul, após formar o reservatório do Funil, abastece cidades ribeirinhas e a cidade do Rio de Janeiro. A INB, uma empresa da área nuclear, está localizada na margem norte deste reservatório.

Neste trabalho, Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni e Pb foram determinados por ICP OES em água e sedimentos em pontos a montante e a jusante do Funil e neste. Urânio, usando fluorimetria, também foi determinado em amostras coletadas a montante e a jusante do ponto de descarga de efluentes da INB, no ribeirão da Água Branca.

O estudo não mostrou evidências que a INB está provocando impacto ambiental nesse ribeirão.

As, Ni e Pb em todos os pontos de amostragem e Al, Cr e Fe na maioria desses pontos apresentaram concentrações em água acima do máximo permitido pela CONAMA 357. A maioria dos elementos apresentou concentrações nas amostras de água a montante do reservatório do Funil superiores às verificadas a jusante, para ambas as estações chuvosa e seca. Os sedimentos estão impactados por As, Cd, Cr e Pb em quase todos os pontos estudados.

Palavras-chave: sedimentos, ICP OES, reservatório, metais, fluorimetria

ABSTRACT

The Paraíba do Sul River after forming the Funil Reservoir serves as the major source of potable water for downstream cities and for the city of Rio de Janeiro. INB, a company of the nuclear area, is located in the north margin of this reservoir.

In the present study, Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni and Pb were determined by ICP OES in water and sediments samples at points upstream and downstream from Funil and in this one. Uranium, using fluorimetry, was also determined in samples collected upstream and downstream from the INB effluent discharge point at the Água Branca Creek.

The study did not show evidences that INB is provoking environmental impact in this creek.

As, Ni and Pb in all the sampling points and Al, C and Fe in most of those points exceeded the CONAMA 357 standards for water. Most of the elements presented concentration in the water samples at the points upstream from Funil reservoir higher than those downstream, for both rainy and dry seasons. Sediments are impacted by As, Cd, Cr and Pb in almost all the studied points.

Key words: sediments, ICP OES, reservoir, metals, fluorimetry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa da bacia do rio Paraíba do Sul	16
Figura 2 - Mapa de localização da bacia do rio Paraíba do Sul	16
Figura 3 - Vista esquemática de uma tocha de ICP OES.....	34
Figura 4 - Mapa de amostragem da área de interesse, com os pontos de coleta assinalados	39
Figura 5 - Preparação de TOPO em hexano.....	47
Figura 6 - Preparação da solução estoque de 1000 mg L^{-1}	48
Figura 7 - Preparação de solução padrão de 1 mg L^{-1} de U.....	49
Figura 8 - Preparação de solução padrão de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de U	49
Figura 9 - Preparação de solução padrão de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de U	49
Figura 10 - Preparação de solução padrão de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de U	50
Figura 11 - Preparação de solução saturada de $\text{Al (NO)}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$	50
Figura 12 - Método de determinação de urânio.....	51
Figura 13 - Concentração de Al em amostras de água do rio Paraíba do Sul	60
Figura 14 - Concentração de arsênio em amostras de água do rio Paraíba do Sul ..	61
Figura 15 - Concentração de bário em amostras de água do rio Paraíba do Sul.....	61
Figura 16 - Concentração de cádmio em amostras de água do rio Paraíba do Sul ..	62
Figura 17- Concentração de chumbo em amostras de água do rio Paraíba do Sul ..	62
Figura 18 - Concentração de cobalto em amostras de água do rio Paraíba do Sul ..	63
Figura 19 - Concentração de cromo em amostras de água do rio Paraíba do Sul....	63
Figura 20 - Concentração de ferro em amostras de água do rio Paraíba do Sul	64
Figura 21 - Concentração de manganês em amostras de água do rio Paraíba do Sul	64
Figura 22 - Concentração de níquel em amostras de água do rio Paraíba do Sul	65

Figura 23 -Concentração de prata em amostras de água do rio Paraíba do Sul	65
Figura 24 - Dendrograma dos pontos de coleta de amostras de água do rio Paraíba do Sul	66
Figura 25 - Concentração de alumínio em amostra de sedimento do rio Paraíba do Sul	78
Figura 26 - Concentração de arsênio em amostra de sedimento do rio Paraíba do Sul	78
Figura 27 - Concentração de bário em sedimento do rio Paraíba do Sul-EPA 3051.	79
Figura 28 - Concentração de cádmio em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	79
Figura 29 - Concentração de chumbo em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	80
Figura 30 - Concentração de cobalto em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	80
Figura 31 - Concentração de cromo em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	81
Figura 32 - Concentração de ferro em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	81
Figura 33 - Concentração de manganês em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	82
Figura 34 - Concentração de níquel em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	82
Figura 35 - Concentração de prata em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul	83

Figura 36 - Mapa de amostragem no ribeirão da Água Branca, com os pontos de coleta assinalados de A a E.	86
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem	38
Tabela 2 - Concentração dos padrões utilizados na calibração	44
Tabela 3 - Linhas de emissão, LOD e LOQ para todos os elementos determinados por ICP OES.....	45
Tabela 4 - Valor máximo admissível dos elementos, em águas classe II. CONAMA 357	54
Tabela 5 - Valores de concentração em mg L^{-1} para os elementos presentes nas amostras de água do rio Paraíba do Sul-est. chuvosa.....	55
Tabela 6 - Valores de concentração em mg L^{-1} para os elementos presentes nas amostras de água do rio Paraíba do Sul-est. seca.....	56
Tabela 7 - Concentração dos elementos em amostras de sedimento (mg kg^{-1}) e o respectivo desvio padrão – estação chuvosas	68
Tabela 8 - Concentração dos elementos em amostras de sedimento (mg kg^{-1}) e o respectivo desvio padrão – estação seca.....	69
Tabela 9 - Classificação das amostras de sedimento segundo a CONAMA 344	70
Tabela 10 - Classificação das amostras de sedimento segundo o Folhelho Médio ..	72
Tabela 11 - Classificação das amostras de sedimento segundo Valores Orientadores para solo e água subterrânea no estado de São.....	73
Tabela 12 - Concentração de U em amostras de água e sedimento	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Os metais e a poluição.....	13
1.2	O reservatório do Funil.....	13
1.3	Geoquímica dos sedimentos.....	17
1.4	Mecanismos de intemperismo	17
1.5	Mecanismos de remoção dos metais em lago	18
1.6	Características dos elementos estudados	21
2	OBJETIVOS	28
3	ASPECTOS TEÓRICOS	30
3.1	Solubilização de amostras em fornos de microondas	30
3.2	Técnicas e condições instrumentais de determinação.....	32
3.2.1	Determinação de metais em amostras ambientais por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo acoplado (ICP OES).	32
3.2.2	Determinação de urânio por Fluorimetria.....	35
3.3	Análise de Cluster ou de Agrupamentos.....	35
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1	Amostragem.....	37
4.1.1	Local de amostragem	37
4.1.2	Técnicas de amostragem.....	39
4.1.3	Acondicionamento das amostras	40
4.2	Pré-tratamento das amostras.....	41
4.2.1	Materiais e equipamentos	41
4.2.2	Amostras de água	42
4.2.3	Amostras de sedimento	42

4.2.3.1	Secagem e peneiramento.....	42
4.2.3.2	Lixiviação em forno de microondas convencional.....	43
4.3	Condições instrumentais do ICP OES	43
4.4	Determinação de urânio por fluorimetria	46
4.4.1	Materiais e equipamentos.....	46
4.4.2	LOD e LOQ.....	46
4.4.3	Reagentes.....	46
4.4.4	Método.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Resultados das amostras de água do rio Paraíba do Sul	53
5.2	Resultados das amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul.....	67
6	CONCLUSÕES	88
7	TRABALHOS FUTUROS	91
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
9	ANEXOS	97
10	CURRICULUM VITAE.....	108

*Existem duas espécies de meio ambiente que você deve
observar cuidadosamente: o externo e o interno*

Paramahansa Yogananda

1 INTRODUÇÃO

1.1 Os metais e a poluição

Os metais têm contribuído de forma significativa para a poluição do ar, da água e do solo, interferindo temporária ou permanentemente na manutenção da biota terrestre e aquática. Assim, se tem verificado, no decorrer da história das civilizações, o reflexo da expansão acelerada dos núcleos urbanos, do desenvolvimento industrial e agrícola, os quais, apesar dos inúmeros benefícios que proporcionam ao homem, impõem novas e futuras restrições ao uso dos recursos naturais.

Segundo Brayner¹, a intervenção humana pode ser considerada como o maior responsável pela magnitude e frequência da disposição de metais, uma vez que sua geração e utilização como subproduto nas atividades industriais ocorre em escala exponencial, gerando diversos impactos em níveis local e global, levando a um estresse contínuo da natureza e, conseqüentemente, a efeitos agudos ou crônicos à saúde dos ecossistemas e do homem.

A presença de metais e outras substâncias inorgânicas tóxicas na água e no sedimento é atribuída aos processos naturais, como o intemperismo das rochas e o carreamento dos solos e aos processos antropogênicos. Segundo Calmano², a contaminação por metais pode ocorrer por fontes difusas, como aquelas originadas pela atmosfera, deposições sólidas e lixiviação do solo, particularmente em áreas agrícolas, e fontes pontuais, caracterizadas principalmente pelas emissões de efluentes industriais, esgotos domésticos, depósitos de lixo e despejos de mineração.

Quanto aos ecossistemas aquáticos, tem sido verificado um aumento significativo nos estoques de metais, estando estes relacionados principalmente com

a origem antrópica e, uma vez inseridos no sistema aquático, os metais se distribuem no material em suspensão (biótico e abiótico), no sedimento, na água superficial e na água intersticial².

Segundo Salomons & Förstner³, todos esses compartimentos interagem entre si por processos de adsorção/dessorção, precipitação, sedimentação e difusão, e todos influenciam a assimilação de metais pela biota.

1.2 O reservatório do Funil

O rio Paraíba do Sul nasce na serra da Bocaina, no estado de São Paulo, com o nome de rio Paraitinga, até receber o rio Paraibuna, quando passa a ter aquela denominação⁴. Percorre o estado do Rio de Janeiro, constituindo parte de sua divisa com o estado de Minas Gerais. Seu percurso total é de aproximadamente 1145 km e suas águas são lançadas no oceano Atlântico, em São João da Barra (RJ).

A bacia do rio Paraíba do Sul apresenta uma superfície de 57.000 km², sendo que 13.500 km² situam-se no estado de São Paulo, 20.900 km² no estado de Minas Gerais e 22.600 km² no estado do Rio de Janeiro, conforme mostrado nas figuras 1 e 2. Essa bacia é de elevada importância para o Brasil, influenciando as duas maiores cidades do país, São Paulo e Rio de Janeiro⁵.

O rio Paraíba do Sul pode ser dividido em três trechos com características diferentes, como se vê a seguir:

- *Curso superior*: vai desde suas nascentes, a 1800 m de altitude (rio Paraitinga), até Guararema/SP, na altitude de 572 m, com uma extensão apropriada de 272 km e uma declividade média de 4,9 m km⁻¹.

- *Curso médio*: estende-se de Guararema/SP até Cachoeira Paulista/ SP, com uma altitude de 515 m, desenvolvimento médio aproximado de 323 km e declividade média de $0,19 \text{ m km}^{-1}$.
- *Curso inferior*: estende-se de Cachoeira Paulista/SP à sua embocadura, no Oceano Atlântico, com uma extensão de 545 km e declividade média de 1 m km^{-1} .⁶

No curso inferior do rio, formado pelo seu represamento, foi construído, na década de 60, o reservatório do Funil, com a finalidade de geração de energia elétrica. A Usina Hidroelétrica do Funil, situada no município de Itatiba/RJ, na divisa dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, construída por Furnas, entrou em operação em dezembro de 1969 ; possui 3 unidades geradoras, com uma capacidade nominal total de geração de 216 MW. Atendia a um plano de regularização das vazões do Paraíba do Sul, inicialmente proposto pela Light, com a finalidade de elevar a energia do sistema de geração hidroelétrica do estado Rio de Janeiro, então monopólio da empresa canadense. A regularização em Funil possibilitou, por outro lado, reduzir a frequência e a intensidade das cheias nas cidades de Resende, Barra Mansa, Volta Redonda e Barra do Piraí, localizadas a jusante da barragem do Funil. O reservatório também tem importância como colônia de pesca para o fornecimento de pescado para moradores da região.

Após atravessarem o reservatório do Funil, as águas do Paraíba do Sul abastecem as cidades ribeirinhas e 80% da população da cidade do Rio de Janeiro. A maior carga poluidora que o reservatório do Funil recebe provém do trecho paulista do rio, onde é expressivo o número de indústrias de grande porte e alto potencial poluidor, entre as quais destacam-se 19 indústrias químicas, como Basf,

Figura 1- Mapa de localização da bacia do rio Paraíba do Sul

Figura 2 - Mapa da bacia do rio Paraíba do Sul

Rhodia, Monsanto, Rohm & Haas, ICI, e Henckel; 26 indústrias metalúrgicas e siderúrgicas, como ALCAN, Villares Metal, Confab, Engesa, Mafersa, General Motors e Volkswagen; 5 indústrias de material elétrico e eletrônico (National, Philips, Ericsson, Hitachi e LG); 1 petroquímica (Petrobrás); 3 de papel e celulose (Dezorzi, Simão e Nossa Senhora Aparecida); além de outras, alimentícias, têxteis, etc⁵.

1.3 Geoquímica dos sedimentos

Sedimento é uma mistura complexa de fases sólidas que pode incluir argila, sílica, matéria orgânica, óxidos metálicos tais como FeOOH , MnO_2 , Al_2O_3 , carbonatos, sulfetos e uma população bacteriológica⁷. A SEDNET⁸, European Sediment Research Network, define sedimentos como “sólidos (constituídos por matéria orgânica ou inorgânica) suspensos ou depositados, atuando como o principal componente de uma matriz que é susceptível de ser transportada pela água”. Segundo Giannini & Riccomini⁹, o tamanho da partícula nos sedimentos é atualmente classificado nas seguintes categorias: argila ($<4 \mu\text{m}$), silte ($4\text{-}62 \mu\text{m}$), areia ($62\text{-}2000 \mu\text{m}$) e cascalho ($> 2000 \mu\text{m}$).

1.4 Mecanismos de intemperismo

A erosão hídrica, que é uma das principais causas do depauperamento dos solos, pode ser tecnicamente definida como sendo a remoção seletiva das partículas do solo das partes mais altas, pela ação das águas das chuvas ou dos ventos, e o transporte e deposição dessas partículas para as terras mais baixas ou para o fundo dos lagos, rios e oceanos¹⁰.

Além da erosão hídrica, há reações de intemperismo químico em que os de natureza hidrolítica são os principais que ocorrem⁹. Os silicatos sofrem hidrólise

resultando numa solução alcalina, pelo fato de o H_4SiO_4 estar praticamente não dissociado e as bases dissociadas.

A hidrólise ocorre sempre na faixa de pH de 5 a 9 e na hidrólise total, que acontece em condições de pluviosidade alta e drenagem eficiente dos perfis, 100 % da sílica e do K são eliminados. O resíduo da hidrólise total do feldspato de K é o $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita), insolúvel nessa faixa de pH, como mostrado a seguir:

Na hidrólise parcial, em função de condições de drenagem menos eficientes, parte da sílica permanece no perfil; o K pode ser total ou parcialmente eliminado e há permanência de todo o Al. Esses elementos reagem com o Al, formando aluminossilicatos hidratados (argilominerais).

Como exemplo de 100 % de eliminação do K, se pode citar a reação:

Neste caso forma-se caulinita, que é uma fase secundária argilosa.

Já o Fe no domínio hidrolítico é individualizado em óxidos e oxi-hidróxidos, como a hematita e a goetita (FeOOH). Esses minerais conferem às coberturas intempéricas tons de castanho, vermelho, laranja e amarelo, tão comuns nos solos das zonas tropicais⁹.

1.5 Mecanismos de remoção dos metais em lago

Adsorção

As reações de adsorção em termos de interações moleculares entre soluto e fase sólida incluem:

- Reações de complexação de superfície (hidrólise de superfície, a formação de ligações coordenadas na superfície com metais e ligantes)

- Interações elétricas na superfície, estendendo sobre distâncias maiores do que as forças químicas.

Óxidos hidratados, como o óxido férrico, que, em água, adquire o grupo hidroxila de superfície e o silicato de Al, como também as superfícies orgânicas dos sedimentos, contêm grupos de superfície funcional (=MOH, =ROH, =R-COOH, notações usadas para designar sítios de superfície) que são hábeis em agir como sítios de coordenação de superfície.

A concentração de metais é tipicamente muito maior na fase sólida do que na fase dissolvida.

As hidroxilas de superfície deprotonadas exibem um comportamento como base de Lewis. A adsorção de metais é portanto compreendida como a formação de um complexo competitivo envolvendo um ou dois grupos hidroxilas de superfície¹¹.

Precipitação

A precipitação é um dos principais mecanismos pelos quais os metais são removidos da água em lagos e depositados nos sedimentos.

A formação de precipitados insolúveis dos metais é um dos muitos fatores limitantes à biodisponibilidade dos metais nos ecossistemas aquáticos. A precipitação que freqüentemente ocorre na reação de íon metálico com uma base é:

A precipitação depende do produto de solubilidade K_{ps} da espécie metálica envolvida, do pH do lago e da concentração dos íons metálicos.

Sob condições redutoras, carbonatos, hidróxidos e sulfetos metálicos são precipitados e sua precipitação é também dependente do pH. Mais especificamente para os sulfetos, eles são insolúveis em meio neutro e, portanto, se acumulam nos sedimentos. Para os carbonatos, a solubilidade é também influenciada pela pressão parcial de CO_2 . Por exemplo, a solubilidade de PbCO_3 pode ser aumentada várias vezes na presença de CO_2 .

Coprecipitação

A coprecipitação de metais com minerais secundários, incluindo os óxidos hidratados de Fe, Al e Mn é um importante mecanismo adsortivo nos sedimentos de um lago. Os metais normalmente encontrados coprecipitados com minerais secundários em sedimentos de solo são:

Óxidos de Fe: Cu, Mn, Mo, Ni, V, Zn

Óxidos de Mn: Co, Fe, Ni, Pb, Zn

Carbonatos de Ca: Cd, Co, Fe, Mo, Ni, V

Minerais de argila: Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V

Sedimentação

O processo de sedimentação está intimamente relacionado com o fluxo hidrológico do lago. A redução da velocidade das águas e o alto tempo de residência facilitam esse processo.

A sedimentação das partículas menos densas que a água só se torna possível após a formação de flocos; já as partículas mais densas sedimentam-se diretamente. As partículas de argila e minerais orgânicos que têm carga elétrica superficiais se agregam para formar flocos, os quais geralmente se depositam mais

rapidamente em um lago do que as partículas individuais. Os flocos também podem adsorver outros tipos de partículas suspensas, incluindo os metais.

Os óxidos hidratados de ferro e alumínio carregam uma carga elétrica positiva necessária para neutralizar as cargas negativas das partículas coloidais, resultando em agregação e sedimentação¹².

1.6 Características dos elementos estudados

Descrevem-se, a seguir, as principais características dos elementos estudados, para melhor entender a sua interação com os sedimentos, assim como seus aspectos toxicológicos.

Os elementos Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni e Pb pertencem a um grupo de elementos que têm sido associados com contaminação e toxicidade potencial ou ecotoxicidade¹³.

Em níveis de traço, muitos desses elementos são necessários para sustentar a vida. Entretanto, em níveis elevados, podem tornar-se tóxicos, acumular-se em sistemas biológicos e vir a ser um fator limitante à vida aquática.

Alumínio

Elemento não essencial. No organismo humano, seus compostos podem diminuir a absorção de outros elementos como Ca e Fe. Constitui 8% da crosta terrestre e tem sido largamente utilizado na construção civil, em utensílios domésticos e como condutor térmico e elétrico¹⁴. O sulfato de alumínio é largamente utilizado nos processos de tratamento de água potável, como agente floculante. De um modo geral, no ambiente aquático, o alumínio encontra-se dissolvido na forma catiônica $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, em pH inferior a 5 ou, na forma aniônica $[Al(OH)_4]^-$, em pH

superior a 8 (ambiente marinho). Na faixa de pH entre 5 e 8, a forma predominante é o sólido $\text{Al}(\text{OH})_3$ ¹⁵.

Arsênio

Elemento não essencial. O envenenamento por esse metalóide se dá principalmente pela ingestão de compostos contendo arsênio. Acredita-se que sua toxicidade se dá por combinar com certas enzimas, daí interferindo no metabolismo celular. Em pessoas expostas ao arsênio, os efeitos extremos são a destruição das células vermelhas do sangue e danos aos rins. Outros efeitos são a manifestação nervosa marcada pela paralisia e confusão. A toxicidade do arsênio inorgânico depende do seu estado de valência (-3, +3 ou +5) e também das propriedades físicas e químicas do composto em que ele ocorre. Os compostos trivalentes (As^{+3}) são geralmente mais tóxicos do que os compostos pentavalentes (As^{+5})¹⁶.

O arsênio elementar tem poucos usos práticos, um dos quais é conferir a forma esférica na manufatura de balas de chumbo. Também é usado em certas ligas para aumentar a resistência em temperaturas elevadas e em pirotecnia. Os compostos de arsênio são de particular importância na agricultura, principalmente como agroquímicos. O arsênio é largamente distribuído na natureza, ocorrendo normalmente em associação com metais como o antimônio e a prata.

Bário

Elemento não essencial. É utilizado em metalurgia e seus compostos em pirotecnia, extração de petróleo, indústrias cerâmicas, de vidro, e radiologia. Os compostos de bário podem ser fatais se inalados, ingeridos ou absorvidos pela

pele. O Ba^{2+} (raio iônico de 1,34 Å) é aprisionado pelos minerais de potássio (K^+ -raio iônico de 1,33 Å), como a biotita (grupo das micas) e os feldspatos de potássio¹⁷.

Cádmio

É um metal não essencial de elevado potencial tóxico que pode impedir a reabsorção de proteínas, glicose e aminoácidos, causando danos ao sistema de filtração, que, ocasionalmente, levam à falência renal.

É utilizado na fabricação de pigmentos, das versáteis e recarregáveis baterias de níquel-cádmio, que poderão movimentar os carros do futuro. Na indústria aeroespacial, de mineração e em plataformas marítimas de exploração de petróleo, o cádmio é necessário para proteger o aço e ainda é melhor que o zinco para a galvanização desse material. Assim como outros metais tóxicos, pode ser liberado para o ambiente através da queima de combustíveis fósseis e também ocorre como subproduto na obtenção de Zn e Pb. Em águas, predominam as formas Cd^{2+} , em complexos e carbonatos¹⁸. Acima de pH 7, os cátions Cd^{2+} precipitam como sulfetos, carbonatos ou fosfatos. Foi estabelecido que somente as formas solúveis de cádmio são tóxicas aos peixes. Os ácidos úmicos e argilas suspensas têm grande capacidade de adsorver formas iônicas de Cd, sendo estes considerados os principais fatores no controle de concentrações do metal em águas naturais.

Chumbo

É um elemento não essencial. É uma substância tóxica acumulativa. Uma intoxicação crônica por este metal pode levar a uma doença denominada saturnismo, que ocorre, na maioria das vezes, em trabalhadores expostos ao metal, causando danos neurológicos¹⁹. No organismo, os íons Pb^{2+} podem depositar-se

nos ossos, pois possuem tamanho similar aos íons cálcio¹⁵. O Pb pode ser metilado por microorganismos nos sedimentos. A forma tetrametilada é 20 vezes mais tóxica que o cátion Pb^{2+} . O chumbo e seus compostos são utilizados em eletrodeposição, soldas (como Pb-Sn), materiais de construção, plásticos, tintas, baterias de automóveis e munições de armas de fogo. É fortemente adsorvido por óxidos e hidróxidos de Fe, Mn, Si e Al, em solos minerais. Os carbonatos (forma predominante) são, ainda, mais fortemente adsorvidos que outras formas do metal¹⁸.

Cobalto

É um metal realmente essencial para os seres humanos por ser um componente na constituição da vitamina B₁₂. Porém, um excesso de cobalto em nossa dieta pode afetar a tireóide e o coração, e suspeita-se que seja um elemento carcinogênico. O cobalto é utilizado para fazer magnetos, a exemplo do ferro e também encontra utilização em cerâmicas e tintas. O isótopo radiativo cobalto-60 é usado em medicina e para irradiar alimentos. O íon cobalto bivalente, que é quase do mesmo tamanho (raio iônico de 0,72 Å) que o íon ferroso (raio iônico de 0,74 Å) pode substituir isomorficamente o íon ferroso¹⁷.

Cromo

Foi demonstrado que animais com deficiência de cromo têm sua capacidade de usar glicose reduzida, sofrendo de diabetes suaves, e têm reduzidos níveis de colesterol. Na forma trivalente, é um micronutriente, sendo essencial para o metabolismo dos carboidratos e ácidos graxos. Na forma hexavalente, é tóxico para os animais e vegetais, e pode ser carcinogênico. Os seus maiores usos são em ligas metálicas, galvanização e metais cerâmicos. Sua utilização na fabricação de aços inoxidáveis é enorme. Efluentes de indústrias de acabamento metálico, têxteis e

curtumes são fontes controláveis de Cr. A mobilização de Cr natural é efetiva por processos de intemperismo. Enquanto as emissões atmosféricas lançam em maior proporção o estado trivalente, atividades de eletroposição, tratamento de esgotos e outros lançam principalmente o estado hexavalente.

Em sistemas poluídos, baixas concentrações de oxigênio favorecem a redução de Cr(VI) a Cr(III). Este é facilmente adsorvido por partículas suspensas, enquanto o Cr(VI) é fracamente adsorvido neste meio²⁰.

Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre (vindo após o oxigênio, silício e alumínio). É essencial para quase todos os organismos vivos, dos microorganismos aos humanos. Faz parte da hemoglobina, para fixar o oxigênio do ar e ceder ao nível dos tecidos animais. O ferro aparece, normalmente, associado com manganês¹⁹.

Para o perfeito funcionamento do cérebro é necessário ferro. Por outro lado, aumento nos níveis de ferro neste órgão tem sido identificado como integrante de doenças degenerativas como o mal de Parkinson. Também um excesso de ferro no organismo pode levar a aumento dos riscos de câncer²¹.

Manganês

Todas as plantas e animais precisam deste metal, mas a sua função exata é ainda obscura, embora tenha sido demonstrado que ele está envolvido no metabolismo da glicose e no uso da vitamina B₁ e que ele está associado ao RNA.

O íon divalente de manganês (Mn^{2+}), que é como nós normalmente o tomamos, não é muito venenoso, mas o íon permanganato (MnO_4^-) é muito tóxico.

Compostos de manganês são carcinogênicos e teratogênicos experimentais. O manganês não é utilizado como metal puro, mas para a fabricação de ligas, principalmente com metais não ferrosos como cobre e alumínio. A adição de manganês melhora a força, propriedades de trabalho e resistência do aço²¹.

Níquel

O níquel se tem mostrado essencial para algumas espécies. A maioria dos compostos de níquel são não-tóxicos, mas alguns são venenosos, carcinogênicos e teratogênicos. Algumas pessoas são muito sensíveis ao níquel e por ser um componente do aço inoxidável, essas pessoas sofrem de coceiras e eczemas quando utilizam relógios que têm pulseiras de aço inoxidável. É utilizado na fabricação de baterias de níquel-cádmio¹⁹ e sua maior utilização é na elaboração dos aços inoxidáveis²¹.

Prata

A prata é um elemento relativamente raro que ocorre naturalmente na crosta terrestre como metal prateado. É insolúvel em água e álcalis, mas solúvel em ácido nítrico, ácido sulfúrico quente e cianeto de potássio. Alguns dos compostos de prata mais comuns usados na indústria incluem o nitrato, cloreto, brometo, acetato, óxido, sulfato e cianeto. Os principais usos da prata e seus compostos se encontram nos materiais fotográficos, eletrodeposição, produção de espelhos, joalheria etc¹⁶. Também é um elemento não essencial. Exposição à poeira de prata pode causar danos aos olhos. A inalação prolongada ou repetida, a aplicação ou a ingestão de compostos de prata podem causar uma coloração azulada na pele,

olhos e mucosas. Em concentrações mais altas, a prata é venenosa, podendo causar diarreias.

2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- ❑ Determinação dos elementos Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni e Pb por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivo (ICP OES), e avaliação da água e do sedimento a montante, a jusante do reservatório do Funil e neste, nas estações de chuva e seca, quando o reservatório opera com seus níveis extremos.
- ❑ Avaliação do impacto ambiental que a INB, empresa localizada na margem esquerda do reservatório do Funil, fabricante de elementos combustíveis para abastecimento das usinas nucleares de Angra, provoca no ribeirão da Água Branca, afluente do rio Paraíba do Sul, por meio da determinação de urânio por fluorimetria.
- ❑ Avaliação do reservatório do Funil quanto à capacidade de retenção de metais.

Primeiro foi necessário civilizar o homem em relação ao próprio homem. Agora é necessário civilizar o homem em relação à natureza e aos animais.

Victor Hugo

3 ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 Solubilização de amostras em fornos de microondas

A utilização de microondas para solubilização de amostras, em sistema fechado ou aberto, se tem revelado muito conveniente no tocante à diminuição do tempo de digestão da amostra porque as velocidades de reação são mais rápidas, que resultam de altas temperatura e pressão obtidas dentro de recipientes fechados²².

As microondas consistem em uma forma de energia eletromagnética, não ionizante, que produz a movimentação das moléculas, a qual pode ocorrer por migração de íons ou rotação de dipolos, sem causar mudanças na estrutura molecular. Essa rotação de dipolos se refere ao efeito que o campo elétrico oscilante das microondas causa às moléculas da amostra que possuem momento dipolar induzido ou permanente. Quando se estabelece um campo elétrico, as moléculas dipolares se alinham com os pólos deste campo elétrico.

Como as ondas eletromagnéticas geram campos elétricos positivo e negativo alternados, provoca-se uma desordem e agitação das moléculas dipolares, transformando-se em calor a energia absorvida para o realinhamento das moléculas.

A energia das microondas, quando absorvida pelas moléculas da amostra, promove o aumento da energia cinética da matriz, causando aquecimento interno uniformemente distribuído. As camadas superficiais do material sólido são rompidas e novas camadas de superfície são expostas ao ataque ácido.

Todos os instrumentos para decomposição de amostras possuem um magnetron que gera microondas de 2450 MHz, que é a frequência empregada nos fornos de microondas comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios.

Os materiais mais empregados nas bombas ou vasos de reação são o PTFE (Teflon^R-DuPont), o PFA (perfluoroalcoxi) e o TFM (PTFE quimicamente modificado-Hoechst). Como o Teflon sofre deformação a uma temperatura maior que 200 ° C e é um material poroso, os materiais preferidos são o PFA e o TFM²³. As tampas são desenhadas com disco de ruptura para que se escapem os gases, no caso de uma pressão interna elevada.

O uso do aquecimento por microondas em vaso fechado apresenta também as vantagens:

- ❑ Atingem-se temperaturas mais elevadas: o ponto de ebulição dos ácidos, como o HNO₃ a 68%, por exemplo, passa de 120°C para 175°C, devido ao aumento de pressão, diminuindo o tempo de dissolução da amostra e aumentando o poder oxidante do ácido.
- ❑ Não há perda de analitos na forma de componentes voláteis: métodos utilizando aquecimento por microondas, em sistema fechado, evitam a perda de elementos voláteis como As, Cd, Pb, Sb, Se e Tl²⁴.
- ❑ Não há perda de reagentes por evaporação: utiliza-se menos ácido.
- ❑ Decréscimo nos valores de branco, quando comparado com béquer aberto, devido à contaminação pelo ambiente do laboratório ser menor e o uso de menor quantidade de reagentes²².
- ❑ A digestão com microondas é mais eficiente do que a com aquecimento convencional, devido ao exato controle da energia fornecida às amostras, tanto em longos quanto em curtos períodos de tempo, e devido também à natureza do sistema fechado, o que resulta em temperatura e pressões mais reprodutíveis²⁵.

No presente estudo foi utilizado o método EPA 3051²⁶, para digestão ácida assistida por microondas, que é recomendado para a solubilização parcial (lixiviação) de amostras de solos, sedimentos e óleos e é aplicável a todos os analitos deste estudo.

3.2 Técnicas e condições instrumentais de determinação

3.2.1 Determinação de metais em amostras ambientais por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo acoplado (ICP OES).

A espectroscopia de emissão atômica é uma técnica analítica em que os elétrons da camada de valência de átomos e íons passam do estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia). A identificação de um dado elemento se baseia no fato de que um átomo ou íon excitado retorna a um estado de menor energia, num curto espaço de tempo, emitindo radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda característicos do átomo ou íon.

A determinação quantitativa da emissão se fundamenta em que a intensidade de luz emitida em um dado comprimento de onda é proporcional ao nº de átomos vaporizados e excitados e, portanto proporcional à concentração, usando método relativo de determinação.

Normalmente, nas técnicas de emissão atômica, utiliza-se uma fonte de excitação para gerar átomos excitados, para romper as ligações químicas, liberando os átomos e também como veículo de vaporização da amostra. Quanto maior for a temperatura atingida, maior será o número de átomos no estado excitado e, conseqüentemente, maior será a sensibilidade de determinação.

A técnica de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivo acoplado utiliza o plasma como fonte de atomização e excitação e é assim chamado porque o

plasma formado é sustentado por um campo magnético, proveniente de uma fonte de radiofrequência, atuando em uma bobina de indução. Foi desenvolvido nos meados da década de 60, como um método rápido, sensível e conveniente para a determinação de metais em água e amostras de efluentes.

O plasma é gerado por uma descarga do tipo Tesla, que ioniza o Ar, formando Ar^+ e e^- , ou seja, gás argônio parcialmente ionizado.

Os íons resultantes e os elétrons interagem com um campo magnético oscilante, cujas linhas de força são axialmente orientadas em relação ao plano da bobina de indução. Como o campo magnético é oscilante, isto é, direção e linhas de força variam com o tempo, os elétrons ao serem acelerados a cada meio ciclo encontram resistência a seus fluxos, e, como consequência natural, surge um aquecimento ôhmico que provoca mais ionização de argônio, gerando íons e elétrons que, somados aos átomos de argônio ionizados, constituem o plasma. Com a técnica do ICP OES, podem ser atingidas temperaturas da ordem de 7200 K.

A tocha, configuração onde o plasma é sustentado, é um conjunto de 3 tubos concêntricos feitos de quartzo (figura 3). O fluxo mais externo de argônio é chamado de gás refrigerante, pois atua tanto na sustentação do plasma quanto no resfriamento, para evitar a fusão da tocha. O fluxo central é chamado de gás de arraste e sua função é transportar a amostra, em forma de aerossol, para dentro do plasma. O fluxo intermediário de argônio, chamado de gás auxiliar, é onde o plasma é gerado e auxilia na sua sustentação.

Figura 3 - Vista esquemática de uma tocha de ICP OES

A amostra é introduzida na forma de aerossol de uma solução, geralmente aquosa, por meio de um conjunto nebulizador-câmara de expansão, sendo o fluxo da amostra efetuado por bomba peristáltica.

Após a atomização e excitação dos átomos da amostra, a radiação emitida incide sobre um sistema óptico, constituído por rede de difração ou mais recentemente, por rede de difração e prisma. O sinal é conduzido a um sistema fotomultiplicador ou detector de estado sólido, onde é amplificado e transformado em sinal elétrico, que é medido e registrado.

A técnica possui grande sensibilidade, podendo-se determinar elementos maiores, menores e em níveis de traços²⁷.

3.2.2 Determinação de urânio por Fluorimetria

A fluorimetria é uma técnica analítica que tem como princípio básico a fluorescência característica, emitida, por exemplo, por sais de urânio, ao serem excitados por luz ultravioleta. A fluorescência máxima se dá na região de 555 nm, quando o comprimento de onda de excitação for cerca de 365 nm. Estes picos de fluorescência são característicos do urânio²⁸.

Uma pastilha obtida pela fusão da amostra, em cadinho de platina, com sais de fluoreto, é submetida à radiação UV, em um fluorímetro. A comparação entre as fluorescências produzidas por padrões de concentrações conhecidas e das amostras permite calcular o teor de urânio das amostras.

A presença de alguns metais nas amostras, como Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Pt, Si, Th e Zn, pode inibir essa fluorescência como também a presença de substâncias orgânicas, em excesso e de certos metais como Nb e Ti pode aumentá-la. É possível contornar o problema da inibição (“quenching”, Q), sem recorrer a separações tediosas, simplesmente pela utilização do recurso da adição padrão, para a determinação do valor de Q e posterior correção do cálculo.

3.3 Análise de Cluster ou de Agrupamentos

A *Análise de Cluster* ou de Agrupamentos, segundo HAIR²⁹, classifica dados de tal forma que cada dado é similar a outros dentro de um mesmo agrupamento (ou *cluster*), sendo esta similaridade dependente dos critérios preestabelecidos à análise.

Desta forma, os agrupamentos resultantes apresentam alta homogeneidade interna (entre dados de um mesmo *cluster*) e alta heterogeneidade externa (entre dados de *clusters* distintos). Tradicionalmente, durante uma análise de

agrupamentos, tais dados representam os casos ou indivíduos, sendo as variáveis utilizadas como representantes das características destes indivíduos.

De acordo com HAIR²⁹, a medida de similaridade (ou dissimilaridade) é feita utilizando-se distâncias. Assim, quanto mais próximos os objetos, maior a sua semelhança.

Foi utilizado o método de agrupamento conhecido por Agrupamento Hierárquico (Hierarchical cluster). Particularmente, foi utilizado o método de Ward, que é um método de variância, que tem por objetivo minimizar o quadrado da distância euclidiana das médias dos grupos. A distância euclidiana é a raiz quadrada da soma dos quadrados das diferenças de valores para cada variável³⁶.

No presente trabalho, o tratamento estatístico foi efetuado utilizando-se o programa SPSS-Statistical Package for Social Sciences³⁰.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Amostragem

4.1.1 Local de amostragem

Um total de 12 locais do rio Paraíba do Sul foram amostrados, a saber: 3 pontos a montante, 3 pontos a jusante do reservatório do Funil e 6 pontos neste, todos localizados no rio Paraíba do Sul, para determinação de elementos metálicos por ICP OES.

Para a determinação de U por fluorimetria, foram amostrados 4 pontos no ribeirão da Água Branca, afluente do rio Paraíba do Sul, que passa na divisa norte da propriedade da INB, onde esta empresa descarrega seu efluente líquido, a saber: 2 pontos a montante do ponto de lançamento desses efluentes, 1 ponto no local de lançamento do efluente e 1 ponto a jusante do mesmo. Foi amostrado 1 ponto extra na bacia de polimento da INB, de onde o efluente segue para o citado ribeirão.

Em todos os pontos, exceto sedimento na bacia de polimento, foram amostrados água e sedimento, em 2 ocasiões: no período chuvoso, que se prolonga até maio, a coleta foi realizada em abril de 2004, e na estação seca, em novembro do mesmo ano. Em ambos os períodos, o reservatório do Funil trabalhou com os limites extremos de nível de água. Em outubro de 2006, foi feita uma terceira amostragem no ribeirão da Água Branca, para determinação de U.

A tabela 1 mostra a relação de todos os pontos amostrados no rio Paraíba do Sul, com as suas respectivas coordenadas geográficas, em UTM-Unidade Técnica de Mercator e a figura 4 mostra o mapa de amostragem da área de interesse, dentro da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, onde o azul claro representa o rio e a figura tentacular o reservatório do Funil.

Tabela 1 - Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem

GRUPO ESPACIAL	PONTO	UTM(km)	
		N	L
MONTANTE	01	7503,9	513,99
	02	7506,9	520,47
	03	7506,8	522,34
REPRESA	04	7510,6	537,36
	05	7508,8	544,45
	06	7507,8	543,16
	07	7510,3	535,08
	08	7508,9	546,8
	09	7508,5	546,23
JUSANTE	10	7511,1	544,45
	11	7515,2	551,47
	12	7514,8	550,58
ÁGUA BRANCA	A	7513,9	534,96
	B	7511,4	537,35
	D	7511,4	537,69
	E	7511,4	537,89
INB	C	7511,2	537,50

Figura 4 - Mapa de amostragem da área de interesse, com os pontos de coleta assinalados

4.1.2 Técnicas de amostragem

Materiais e equipamentos

- Amostrador de plástico tipo balde para a coleta de água e frascos plásticos de 5 litros para o seu armazenamento.
- Amostrador tipo draga de Gibbs para sedimentos, construído em aço inoxidável AISI 316 e frascos plásticos de 1 litro, de boca larga para o seu armazenamento.

- Todos frascos plásticos utilizados foram de polietileno de alta densidade, os quais foram lavados com HNO_3 a 10% v/v, após o que foram identificados com pincel atômico, trazendo a inscrição do número do ponto e da matriz amostrada.

Metodologia

No processo de amostragem de água, o amostrador foi projetado, através de corda, a uma profundidade média de 50 cm, a uma distância de 2 metros da margem de cada corpo hídrico em estudo. Esta operação foi realizada 3 vezes consecutivas para ambientação do amostrador, após o que se fizeram novas coletas de água para encher e esvaziar os frascos de amostragem de água e sedimento, por 3 vezes. Em seguida, encheu-se o frasco de amostragem de água.

No caso do sedimento, o amostrador foi projetado com uma corda, aproximadamente a 2 metros da margem e arrastado, coletando-se material a uma profundidade média de 1 metro. Nesta operação, o amostrador de sedimento foi ambientado por 3 vezes com água do outro amostrador, antes de se proceder à coleta; em seguida, coletou-se sedimento até que uma quantidade média de 1 quilo fosse atingida.

Estas técnicas de amostragem de água e sedimento, incluindo os amostradores citados, têm sido utilizadas no Programa de Monitoração Ambiental da INB, aprovado pela COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (CNEN), aprovado em 1980, que se revisa periodicamente de acordo com a necessidade.

4.1.3 Acondicionamento das amostras

Assim que as amostras chegaram ao laboratório, foi feita uma filtração por gravidade da água coletada, utilizando papel de filtro de filtração média, marca

Schleicher & Schuell, de 47 mm de diâmetro. Em seguida, para garantir a preservação dos analitos de interesse, foi adicionado 1 ml de HNO_3 concentrado Merck a cada litro de amostra de água coletada, operação esta realizada na capela. Em geral, há uma concordância em que a acidificação da amostra é necessária para análise de metais-traço. A adição de ácido nítrico objetivando um pH <2 é o mais freqüentemente recomendado (APHA³¹, USEPA³²) para a preservação de metais-traço. Wilson³³ descobriu que a acidificação diminuía a precipitação de Fe, Cu, Ni, Al e Zn em amostras de água. Em seguida, para uma proteção adicional das espécies de interesse, as amostras de água e sedimento foram armazenadas em um freezer, afastado da insolação direta, a uma temperatura de 4°C, em consonância com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998³¹.

4.2 Pré-tratamento das amostras

4.2.1 Materiais e equipamentos

- ❑ Estufa Binder digital
- ❑ Balança analítica Mettler Toledo AG 204, com resolução de 0,0001 g
- ❑ Balança analítica Mettler Toledo PL 1200, com resolução de 0,01 g
- ❑ Chapa elétrica Nova Ética, modelo 208
- ❑ Forno de microondas QMAX 4000 – Questron
- ❑ Vibrador com jogo de peneiras para análise granulométrica – Produtest
- ❑ Aparelho de produção de água ultra-pura Puritech, da Permution
- ❑ Solução estoque Merck de 1000 mg L⁻¹ de Ag, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni e Pb (para preparação dos padrões de calibração)

4.2.2 Amostras de água

No caso das amostras de água, foi feita uma pré-concentração por aquecimento visando a atender aos limites de quantificação da técnica utilizada, para determinação dos analitos³⁴. Mil ml de cada amostra de água foram transferidos para um erlenmeyer e submetidos a aquecimento em chapa elétrica. Para minimizar a contaminação das amostras de água pelo ambiente do laboratório, no gargalo de cada erlenmeyer foi colocado um bquer de 100 ml emborcado. Quando o volume final no erlenmeyer era de cerca de 50 ml, retirou-se o erlenmeyer da chapa e levou-se a uma balança com precisão de 0,01 g, para determinação do peso líquido de água, com que se obteve o fator exato de pré-concentração, cerca de 20 vezes.

A seguir, as amostras de água foram transferidas, por meio de funil, para frascos plásticos de 60 ml, previamente lavados com HNO_3 a 10% v/v e foram armazenados em freezer, à temperatura de 4 °C.

4.2.3 Amostras de sedimento

4.2.3.1 Secagem e peneiramento

O material coletado foi seco a 60°C em estufa e cerca de 200 g de sedimento seco foram pulverizados em gral de ágata, e peneirados em peneira de 60 mesh, com estrutura em aço inoxidável e malha de náilon. As amostras de sedimento peneirado foram transferidas para frascos plásticos de 200 g, previamente lavados com HNO_3 a 10% v/v e armazenados em freezer a 4°C.

4.2.3.2 Lixiviação em forno de microondas convencional

Pesou-se cerca de 0,5 g (resolução de décimo de mg) de amostras de sedimento, em um vaso de teflon, ao qual se adicionou 9 ml de HNO₃ concentrado. Como o sedimento pode conter substâncias orgânicas, após a adição de ácido, aguarda-se algum tempo para permitir a evolução de gases que se podem formar, por medida de segurança, já que a sua presença faz aumentar a pressão no interior da bomba, durante a digestão. O programa de aquecimento do forno de microondas monitorou temperatura versus tempo: em 4,5 min atingiu-se uma temperatura de 175° C, que foi mantida por 5,5 min.

As reações mais importantes que ocorrem durante o processo de lixiviação são:

- Oxidação de metais a nitratos:

- Oxidação da matéria orgânica:

Segundo Hewitt e Reynolds³⁵, além de outros autores (Alloway¹⁴ ; Bricker³⁶ ; Duane³⁷), este método é apropriado para solubilizar os metais potencialmente disponíveis por lixiviação natural ou processos biológicos.

A técnica de lixiviação descrita foi utilizada tanto na determinação dos metais por ICP OES como na determinação de U por fluorimetria.

4.3 Condições instrumentais do ICP OES

As seguintes condições instrumentais foram utilizadas na determinação dos elementos:

- Espectrômetro de emissão atômica Spectroflame Modula seqüencial, da Spectro Co.

- ❑ Altura de observação: 12 mm (acima da bobina de cobre)
- ❑ Nebulizador: fluxo cruzado
- ❑ Potência (RF): 1200 w
- ❑ Rádio-freqüência: 27,12 MHz
- ❑ Tocha: com canal central resistente a HF
- ❑ Vazão de introdução de amostra: 1,5 mL min⁻¹
- ❑ Vazão do gás refrigerante: 12,0 L min⁻¹
- ❑ Vazão do gás auxiliar: 1,2 L min⁻¹
- ❑ Vazão do gás de arraste: 1,0 L min⁻¹
- ❑ Calibração do ICP OES: na calibração, foram utilizados padrões multielementares, utilizando-se solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de cada elemento (tabela 2).

Tabela 2 - Concentração dos padrões utilizados na calibração

ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO (mg/L)
Multi 1- Al e Fe	5-50-500
Multi 2- Cd	0,1-1-10
Multi 3- As, Ba, Co, Cr, Mn, Ni e Pb	1-10-100
Multi 4- Ag	0,1-1-10

Para escolha dos comprimentos de onda de emissão dos elementos em estudo foi utilizada a biblioteca de linhas de emissão do software do equipamento, a qual permite fazer uma escolha criteriosa das linhas de emissão para cada elemento, sem que haja interferência espectral ou de matriz.

A tabela 3 mostra as linhas de emissão que foram selecionadas, as quais não apresentaram interferência de matriz ou espectral e os limites de detecção e de quantificação para cada elemento. O limite de detecção (LOD) é definido como a concentração que produz um sinal instrumental significativamente diferente do sinal de fundo (“background”) e equivale a três vezes o desvio padrão do branco, expresso em concentração (Miller e Miller)³⁸. O limite de quantificação (LOQ) é definido como sendo a menor concentração do analito que pode ser quantificada na amostra, com precisão e exatidão aceitáveis e é equivalente a dez vezes o desvio padrão do branco, expresso em concentração³⁹.

Tabela 3 - Linhas de emissão, LOD e LOQ para todos os elementos determinados por ICP OES

Elemento	Linha de emissão nm	LOD $\mu\text{g mL}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g mL}^{-1}$
Ag	338,289	0,021	0,069
Al	396,152	0,083	0,28
As	228,812	0,024	0,08
Ba	233,527	0,026	0,09
Cd	226,502	0,012	0,04
Co	238,892	0,048	0,16
Cr	284,325	0,042	0,14
Fe	261,187	0,014	0,046
Mn	293,930	0,015	0,05
Ni	352,454	0,066	0,22
Pb	182,200	0,044	0,15

LOD - limite de detecção

LOQ - limite de quantificação

4.4 Determinação de urânio por fluorimetria

4.4.1 Materiais e equipamentos

- ❑ Fluorímetro CNEN-IEN, modelo 5015
- ❑ Dessecador
- ❑ Discos de platina para fusão, de 16 mm de diâmetro
- ❑ Estufa de secagem para 100 ° C
- ❑ Pipetador Transferpette-Brand – 10 a 100 µL
- ❑ Mufla para calcinação e fusão das amostras (1100 ° C)(mistura fundente-T. Milley Termotécnica Ltda.
- ❑ Pastilhador em inox (dosador de pó), IEN, com capacidade para dispensar pastilha de até 400 mg de fluxo.
- ❑ Pinça de pontas curvas para manusear os discos de platina
- ❑ Suporte de cerâmica refratária para acomodar os discos de platina
- ❑ Vidraria padrão de laboratório

4.4.2 LOD E LOQ

Na fluorimetria, os limite de detecção e limite de quantificação foram de 1 µg L⁻¹ e 3,33 µg L⁻¹.

4.4.3 Reagentes

- ❑ Fluxo para fusão ou mistura fundente: 98 partes de NaF sólido e 2 partes de LiF por peso, ambos de procedência Merck
- ❑ HNO₃ concentrado Merck p.a.
- ❑ HNO₃ Merck p.a a 1% v/v
- ❑ TOPO –óxido de tri-n-octil-fosfina – Merck p.a

Os demais reagentes com os fluxogramas de preparação são mostrados nas figuras 05 a 11.

Figura 5 - Preparação de TOPO em hexano

Figura 6 - Preparação da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de U

Figura 7 - Preparação de solução padrão de 1 mg L⁻¹ de U

Figura 8 - Preparação de solução padrão de 1 µg L⁻¹ de U

Figura 9 - Preparação de solução padrão de 10 µg L⁻¹ de U

Figura 10 - Preparação de solução padrão de 100 µg L⁻¹ de U

Figura 11 - Preparação de solução saturada de Al(NO₃)₃ · 9 H₂O

4.4.4 Método

A figura 12 exibe o fluxograma do método de determinação de U⁴⁰ a partir da amostra pré-tratada de água ou de sedimento.

Figura 12 - Método de determinação de urânio

*Não queria só em mente
Este sonho tão sonhado
Que não se torna realidade
Mas lutando salvaremos
Nosso rio tão querido
Que com toda nossa ajuda
Não mais ficará ferido.*

Lílian Policiano Primo

11 anos

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados das amostras de água do rio Paraíba do Sul

Na tabela 4 estão apresentados os valores máximos admissíveis dos elementos em estudo, considerados substâncias potencialmente prejudiciais, para águas classe II, segundo resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Segundo esta nova resolução do CONAMA, águas classe II, em que se classifica o rio Paraíba do Sul, são definidas como sendo aquelas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças e à atividade de pesca.

O pH das amostras de água variou entre 6,6 e 7,3.

Nas tabelas 5 e 6 estão apresentados os valores das concentrações dos elementos estudados, para as amostras de água, respectivamente nas estações chuvosa e seca, no rio Paraíba do Sul

As figuras 13 a 23 mostram a variação da concentração de cada elemento nas estações chuvosa (C) e seca (S), com o respectivo valor máximo permitido (VMP) da CONAMA 357, para águas classe II, para todos os pontos de amostragem do rio Paraíba do Sul, que foi dividido em 3 grupos amostrais : a montante do reservatório do Funil, com os pontos 01,02 e 03; no reservatório, com os pontos 04,05, 06, 07, 08 e 09 e a jusante do reservatório, com os pontos 10,11 e 12.

Tabela 4 - Valor máximo admissível dos elementos, em águas classe II.

CONAMA 357

Elemento	Teor máximo (mg L ⁻¹)
Ag	0,01
Al	0,1
As	0,01
Ba	0,7
Co	0,05
Cd	0,001
Cr total	0,05
Fe	0,3
Mn	0,1
Ni	0,025
Pb	0,01

Tabela 5 - Valores de concentração em mg L⁻¹ para os elementos presentes nas amostras de água do rio Paraíba do Sul-est. chuvosa

PONTO	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	As	Ag	Cd	Ba	Pb
01	0,60	0,19	0,085	1,63	0,012	0,059	0,039	0,0047	0,0011	0,026	0,025
02	3,2	0,27	0,10	3,7	0,015	0,072	0,048	0,0062	0,0016	0,044	0,043
03	1,0	0,26	0,11	2,6	0,013	0,070	0,044	0,0059	0,0014	0,041	0,034
04	0,31	0,074	0,0067	0,47	0,01	0,04	0,02	0,0026	0,00071	0,019	0,014
05	0,19	0,041	0,0042	0,30	0,01	0,04	0,02	0,0032	0,00060	0,023	0,012
06	0,13	0,058	0,0040	0,22	0,01	0,03	0,02	0,0022	0,00061	0,013	0,011
07	0,33	0,12	0,014	0,66	0,010	0,052	0,032	0,0042	0,00095	0,027	0,018
08	0,15	0,21	0,0089	0,28	0,010	0,060	0,041	0,0045	0,0011	0,018	0,020
09	0,12	0,26	0,016	0,22	0,010	0,065	0,049	0,0055	0,0013	0,016	0,026
10	0,22	0,097	0,075	1,02	0,011	0,049	0,028	0,0042	0,00097	0,029	0,020
11	0,26	0,20	0,022	0,55	0,011	0,057	0,040	0,0038	0,0011	0,014	0,019
12	0,32	0,22	0,029	0,64	0,011	0,064	0,043	0,0050	0,0012	0,021	0,021

Incerteza associada em % RSD (desvio padrão relativo)(tabelas 5 e 6)

Al : 1,21; Cr: 7,95%; Mn: 2,75%; Fe: 1,74%; Co: 2,59%; Ni: 1,74%; As: 2,56%;

Ag: 2,26%; Cd: 0,58%; Ba: 0,97% e Pb: 5,60 %.

Tabela 6 - Valores de concentração em mg L⁻¹ para os elementos presentes nas amostras de água do rio Paraíba do Sul-est. seca

PONTO	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	As	Ag	Cd	Ba	Pb
01	0,22	0,10	0,26	1,02	0,01	0,08	0,04	0,004	0,0003	0,13	0,04
02	0,23	0,12	0,28	1,14	0,01	0,08	0,05	0,004	0,0003	0,13	0,05
03	0,26	0,13	0,29	1,21	0,01	0,09	0,05	0,004	0,0003	0,13	0,05
04	0,14	0,05	0,24	0,76	0,01	0,07	0,02	0,004	0,0002	0,12	0,03
05	0,07	0,07	0,02	0,13	0,004	0,07	0,02	0,003	0,0001	0,09	0,02
06	0,06	0,06	0,03	0,16	0,01	0,07	0,02	0,003	0,0001	0,09	0,02
07	0,23	0,08	0,26	0,91	0,01	0,08	0,04	0,004	0,0002	0,13	0,04
08	0,12	0,09	0,07	0,32	0,01	0,07	0,04	0,003	0,0002	0,10	0,03
09	0,05	0,09	0,17	0,40	0,01	0,08	0,04	0,004	0,0002	0,10	0,03
10	0,15	0,06	0,24	0,35	0,01	0,07	0,02	0,004	0,0001	0,12	0,03
11	0,10	0,10	0,20	0,26	0,01	0,07	0,03	0,004	0,0001	0,12	0,03
12	0,07	0,09	0,17	0,18	0,01	0,08	0,04	0,004	0,0002	0,11	0,03

Cromo, níquel, arsênio e chumbo

As concentrações desses elementos foram de 0,041 a 0,27 mg L⁻¹ para o Cr; 0,03 a 0,08 mg L⁻¹ para Ni; 0,02 a 0,048 mg L⁻¹ para o As e 0,011 a 0,043 mg L⁻¹ para o Pb.

Com exceção do Cr no ponto 05 (no reservatório do Funil), na estação chuvosa, todos esses elementos em ambas as estações, em todos os pontos, apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido pela resolução CONAMA 357 (figuras 14, 17, 19 e 22).

Excetuando o ponto 01, no período chuvoso, Cr (figura 19) apresentou concentrações a montante do reservatório (pontos de coleta 01, 02 e 03) maiores do que a jusante (pontos de coleta 10, 11 e 12), em ambas as estações, em todos os

pontos. Nos pontos 04, 05 e 06 no reservatório do Funil foram encontradas as menores concentrações para as duas coletas. Os valores encontrados para Cr foram maiores na estação chuvosa que na seca, indicando que o mesmo pode vir por arraste de solo das áreas vizinhas. Nos pontos de coleta 04, 05, 06, 07 e 10, a remoção dos mesmos se pode ter dado por sedimentação, precipitação ou coprecipitação, como relatado no item 1.5¹² da introdução.

Para o elemento Pb (figura 17), os valores de concentração na estação seca foram maiores que na estação chuvosa para todos os pontos de coleta e os menores valores foram encontrados no reservatório do Funil (pontos 04, 05 e 06).

A concentração de Ni (figura 22), na estação chuvosa, não variou significativamente a montante, no reservatório e a jusante. As concentrações de Ni para todos os pontos amostrados foram maiores na estação seca do que na estação chuvosa, resultado semelhante ao encontrado para o Pb, indicando a presença desses metais em toda a área amostrada, mas sem ficar evidenciada entrada ou saída dos mesmos de modo significativo. Deve-se observar que os teores encontrados de Pb e Ni foram pelo menos uma ordem de grandeza menor do que para o Cr.

O As (figura 14) não apresentou uma clara variação de concentração entre os dois períodos medidos, sendo esses valores similares, na maioria dos pontos de coleta estudados e os pontos 04, 05 e 06 do reservatório apresentaram os menores valores de concentração para o As, como já verificado para Cr e Pb. Os teores encontrados foram da mesma ordem de grandeza que para Ni e Pb.

Cobalto, prata e bário

As concentrações de Co, Ag e Ba variaram de 0,004 a 0,015 mg L⁻¹ para o Co; 0,0022 a 0,0062 mg L⁻¹ para Ag e 0,013 a 0,13 mg L⁻¹ para o Ba.

Esses três elementos apresentaram concentrações abaixo do limite máximo permitido pela resolução CONAMA 357, em todos os pontos analisados, nos dois períodos (figuras 15, 18 e 23), indicando um não - aporte desses metais por fontes externas.

A concentração de Ag (figura 23) em todos pontos a montante do reservatório, na estação chuvosa, foi superior aos valores encontrados nos pontos a jusante; já no período seco, não há diferença significativa na concentração desse elemento nos 3 grupos amostrais. Os valores encontrados para Ag foram da ordem de 0,04 µg L⁻¹ para todos os pontos amostrados nas estações seca e chuvosa.

Na estação chuvosa, a concentração de Ba foi sempre inferior à concentração na estação seca para todos os pontos amostrados (figura 15), indicando uma retirada deste elemento da coluna d' água por sedimentação, precipitação ou coprecipitação ^(12, 17).

Observe-se que na maioria dos pontos, a concentração de Co foi 0,01 mg L⁻¹, não se alterando com a estação (figura 18), indicando a presença basal deste elemento na região.

Alumínio, manganês, ferro e cádmio

A faixa de variação de concentração dos elementos foi de 0,05 a 3,2 mg L⁻¹ para o Al; 0,040 a 0,29 mg L⁻¹ para o Mn; 0,13 a 3,7 mg L⁻¹ para o Fe e 0,0001 a 0,0016 mg L⁻¹ para o Cd.

A concentração desses quatro elementos, em todos os pontos, tanto na estação chuvosa quanto na estação seca, apresentou valores a montante do reservatório do Funil superiores aos valores encontrados a jusante (figuras 14, 17, 21 e 22).

A concentração de Al (figura 13) e Cd (figura 16) em todos os pontos amostrados na estação seca foram inferiores aos apresentados por esses elementos no período chuvoso. Para o Al um aporte externo no ponto 02 a montante do reservatório do Funil foi observado na estação chuvosa. Em todos os pontos, na estação chuvosa, os valores da concentração de Al foram acima do máximo permitido, bem como nos pontos 01, 02, 03 e 07, na estação seca. Observou-se em alguns pontos de coleta a possível remoção do Al por sedimentação, precipitação ou coprecipitação^(12, 15). Para o Cd, as concentrações encontradas na estação chuvosa indicam um aporte deste elemento, chegando em alguns pontos a ser superior ao valor máximo permitido pela resolução CONAMA 357; foi também observada a remoção do Cd^(12, 18) de modo similar ao Al.

O Mn (figura 21) apresentou valores de concentração na estação seca superiores aos encontrados na estação chuvosa para todos os pontos. As maiores concentrações de Mn ocorreram nos pontos a montante, nas duas estações, indicando uma remoção do mesmo provavelmente por sedimentação, precipitação ou coprecipitação^(12, 21). Na estação chuvosa, os valores encontrados para Mn foram inferiores ao limite máximo permitido pela resolução CONAMA 357, exceto os pontos 02 e 03 e no período seco a maioria dos pontos apresentou concentração superior ao valor máximo permitido.

A concentração de Fe (figura 20) foi mais elevada na estação chuvosa nos pontos a montante do reservatório do Funil, indicando um aporte pelo solo carreado.

Observa-se a remoção do Fe pela sedimentação, precipitação ou coprecipitação^(12, 19, 21), no reservatório do Funil e a jusante do mesmo. Exceto para os pontos 06, 08 e 09 (no reservatório do Funil) do período chuvoso e os pontos 05, 06 (no reservatório do Funil) e 11 e 12 (a jusante) da estação seca, a concentração de ferro foi maior que o limite máximo permitido pela resolução CONAMA 357.

Os resultados obtidos para as amostras de água mostraram que as concentrações dos elementos estudados variaram com a estação seca ou chuvosa, indicando a chuva como um potencial agente de introdução de elementos químicos devido ao aporte de solo impactado (presença de indústrias na região estudada) ou ao entorno da área de coleta e uma remoção desses elementos possivelmente por processos de sedimentação, precipitação e coprecipitação, no reservatório do Funil.

Figura 13 - Concentração de Al em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 14 - Concentração de arsênio em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 15 - Concentração de bário em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 16 - Concentração de cádmio em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 17 - Concentração de chumbo em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 18 - Concentração de cobalto em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 19 - Concentração de cromo em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 20 - Concentração de ferro em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 21 - Concentração de manganês em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 22 - Concentração de níquel em amostras de água do rio Paraíba do Sul

Figura 23 -Concentração de prata em amostras de água do rio Paraíba do Sul

O comportamento diferenciado apresentado pelas estações chuvosa e seca , mostrado por esses resultados, foi comprovado fazendo-se análise hierárquica de clusters.

O dendrograma da figura 24 mostra todos os pontos do rio Paraíba do Sul, nas estações chuvosa (C) e seca (S), em que os pontos de coleta se diferenciam

nitidamente por apresentarem diferentes perfis de concentração dos elementos estudados. Os pontos 02 e 03, na estação chuvosa, apresentaram um comportamento diferenciado em relação aos demais pontos por apresentarem as maiores concentrações, indicando assim um possível aporte dos elementos.

DISTÂNCIA EUCLIDIANA

Figura 24 - Dendrograma dos pontos de coleta de amostras de água do rio Paraíba do Sul

5.2 Resultados das determinações nas amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

As tabelas 7 e 8 apresentam os resultados de concentração média (2 replicatas de abertura e determinação) dos elementos presentes nas amostras de sedimentos, junto com o desvio padrão , para as estações chuvosa e seca, respectivamente.

Avaliação das amostras de sedimento

Para se fazer uma avaliação das amostras de sedimento coletadas a montante, a jusante e no reservatório do Funil, os resultados obtidos foram comparados com valores de referência de três critérios distintos: Resolução CONAMA nº 344, de 25/03/2004; “Folhelho médio mundial” e “Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo”.

Resolução CONAMA Nº 344

A resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado visando ao gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras.

Para efeito desta resolução, a disposição final do material dragado é o local onde serão colocados os materiais resultantes das atividades de dragagem, onde possam permanecer por tempo indeterminado, sem causar danos ao meio ambiente ou à saúde humana.

Tabela 7 - Concentração dos elementos em amostras de sedimento (mg kg⁻¹) e o respectivo desvio padrão – estação chuvosa

		Al (g Kg ⁻¹)	Cr	Mn	Fe (g Kg ⁻¹)	Co	Ni	As	Ag	Cd	Ba	Pb
1	média	10,6	120	212	20,4	18	12	32	1,0	2,4	79	74
	dpadrão	2,2	11	8	1,5	2	2	8	0,1	0,3	6	4
2	média	13	115	253	24,8	22	9	24	0,7	2,6	92	85
	dpadrão	1,9	5	15	1,9	1	4	2	0,1	0,2	7	7
3	média	14,2	130	190	26,4	24	12	27	0,7	2,7	101	88
	dpadrão	0,7	17	5	0,6	1	3	4	0,3	0,1	3	1
4	média	4	34	12	4,8	3	4	13	0,7	0,6	8	24
	dpadrão	0,6	43	2	0,2	1	1	8	1	0,3	1	5
5	média	14,9	119	172	24,2	19	31	37	1,8	2,9	21	108
	dpadrão	1,3	4	7	1	2	24	1	1	0,2	2	3
6	média	23,9	193	25	36,1	25	16	42	1,5	4,0	25	125
	dpadrão	3,5	4	2	5,1	3	2	8	1	0,2	3	12
7	média	9,9	190	23	45,9	31	8	36	0,5	4,3	22	136
	dpadrão	0,8	9	1	0,5	1	2	6	0,5	0,1	2	4
8	média	10,7	114	23,3	24,2	16	6	26	0,1	2,6	43	85
	dpadrão	0,7	17	0,1	0,3	1	2	3	0,1	0,1	11	3
9	média	16,5	109	219	24,4	19	12	20	1,8	2,5	160	99
	dpadrão	5,5	15	7	2	2	6	4	0,3	0,3	29	13
10	média	4,1	116.0	192	11,3	18	6	24	0,3	1,3	35	33
	dpadrão	0,2	16	8	0,2	2	1	4	0,1	0,1	5	6
11	média	9,5	92.0	218	17,5	15	7	19	0,4	1,7	154	67
	dpadrão	1	14	7	0,3	1	2	2	0,1	0,1	27	7
12	média	6,3	133	140	13,2	14	16	32	1,6	1,9	60	53
	dpadrão	0,2	29	5	0,2	1	7	6	1	0,2	2	1

O nível 1 dessa resolução é definido como o limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; já o nível 2 é o limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

A tabela 9, junto com os valores de referência da resolução CONAMA, mostra a classificação das amostras de sedimento de cada ponto, nas 2 estações, segundo 3 categorias: abaixo do nível 1; entre o nível 1 e o nível 2, e acima do nível 2.

Tabela 8 - Concentração dos elementos em amostras de sedimento (mg kg⁻¹) e o respectivo desvio padrão – estação seca

		Al (g Kg ⁻¹)	Cr	Mn	Fe (g Kg ⁻¹)	Co	Ni	As	Ag	Cd	Ba	Pb
1	média	12,2	124	296	25,7	24	5,8	16	0,2	2,4	89	84
	dpadrão	1,2	6	4	0,9	1	0,2	3	0,1	0,1	4	8
2	média	7,6	105	144	14,3	14,3	7,8	28	0,3	1,6	64,3	52
	dpadrão	0,3	16	6	0,1	0,3	1	9	0,1	0,1	0,1	2
3	média	14,3	136	167	27,8	23	7,4	28	0,3	2,8	105	98
	dpadrão	1,1	14	3	1,4	1	1	7	0,1	0,3	4	4
4	média	20,3	166	156	32,7	25	12,7	38	0,7	3,5	56	112
	dpadrão	4,6	15	4	1,3	2	5	7	0,4	0,4	7	9
5	média	23,6	168	93	29,8	22,2	10,0	39	1,0	3,2	33	120
	dpadrão	0,3	3	2	0,4	0,2	0,3	1	0,1	0,1	0,4	6
6	média	25,6	246	49	48,2	35,9	17,0	51	1,7	5,0	35	151
	dpadrão	2,7	12	1	0,003	0,4	0,3	4	1	0,1	7	3
7	média	13,7	179	51,6	24,7	19	14,2	32	0,7	2,7	35	83
	dpadrão	3	20	0,1	0,1	1	2	7	0,3	0,2	2	1
8	média	9,1	81	41	23,8	14,0	6,7	16	0,3	2,2	33	77
	dpadrão	0,4	9	1	0,8	0,4	0,1	3	0,1	0,1	3	3
9	média	10,5	81	73,4	22,5	14,9	4,9	17	0,3	2,1	74	77
	dpadrão	2,5	16	0,4	0,05	0,3	1	6	0,1	0,1	31	2
10	média	18,5	124	92	24	19	7,7	25	0,3	2,5	63	90
	dpadrão	1,9	25	3	1,9	4	4	8	0,1	0,3	8	9
11	média	12,5	125	149,8	24,7	22,7	7,2	20	0,4	2,5	128	85
	dpadrão	0,9	1	0,2	0,7	0,1	3	4	0,1	0,1	2	1
12	média	8,1	101	147	15,5	15	6,6	19	0,3	1,7	61	56
	dpadrão	0,9	11	2	0,6	1	0,1	0,3	0,2	0,1	2	2

Na grande maioria dos pontos, em ambas as estações, Ni apresentou valores abaixo do nível 1 e Cr e As apresentaram valores de concentração acima do nível 2, que, neste caso, significa um provável efeito adverso à biota.

No caso de Cd e Pb, a maioria dos pontos, em ambas as estações, apresentou valores entre os níveis 1 e 2 e alguns pontos no reservatório revelaram valores acima do nível 2, indicando um estado de alerta em relação a estes elementos.

Tabela 9 - Classificação das amostras de sedimento segundo a CONAMA 344

	PONTOS	Cr	Ni	As	Cd	Pb
ESTAÇÃO CHUVOSA	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
	7					
	8					
	9					
	10					
	11					
	12					
ESTAÇÃO SECA	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
	7					
	8					
	9					
	10					
	11					
	12					
Nível 1 (mg/kg)		37,3	18,0	5,9	0,6	35
Nível 2 (mg/kg)		90	35,9	17,0	3,5	91,3

	abaixo do nível I	acima do nível II
	entre nível I e nível II	

Folhelho Médio

A tabela 10 mostra conjuntamente os valores de referência do folhelho médio (sedimentos não contaminados) e a classificação dos sedimentos segundo esses valores, dividida em 2 categorias: abaixo do valor de referência e acima do valor de referência.

O folhelho (“shale”), genericamente, é uma rocha sedimentar folheada de granulometria finíssima semelhante às argilas. Como os sedimentos de fundo são majoritariamente constituídos por partículas finas, esse tipo de rocha tem sido usado como referência em muitas pesquisas que tratam da avaliação da qualidade de sedimentos. Diversas tabelas com a distribuição geoquímica da crosta, que incluem os valores do folhelho, já foram publicadas. Os valores de Bowen⁴¹ foram considerados neste trabalho.

Entretanto, se deve salientar que, face às diferenças litológicas existentes na crosta, essas tabelas não são adequadas como referência geral e irrestrita, e seu uso é motivado, sobretudo, pela falta de condições (técnicas e econômicas) de se determinar os valores na região em estudo⁸.

Com base nesse critério, Al, Mn, Ba e Fe, exceto um ponto deste último, em ambas as estações, em todos os pontos, apresentaram resultados abaixo do valor de referência. Já nas duas estações, em todos os pontos, Cd e Pb apresentaram concentrações acima do valor de referência.

A maioria dos pontos de Cr, Ag e As, nas estações chuvosa e seca, também apresentaram valores acima do valor de referência; o Co, por sua vez, nas duas estações, apresentou concentrações abaixo e acima do valor de referência.

Resultados acima dos valores de referência sugerem uma contaminação dos sedimentos pelos metais determinados.

Tabela 10 - Classificação das amostras de sedimento segundo o Folhelho Médio

		Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	As	Ag	Cd	Ba	Pb
ESTAÇÃO CHUVOSA	1											
	2											
	3											
	4											
	5											
	6											
	7											
	8											
	9											
	10											
	11											
	12											
ESTAÇÃO SECA	1											
	2											
	3											
	4											
	5											
	6											
	7											
	8											
	9											
	10											
	11											
	12											
Valor de referência(mg/kg)		88000	90	850	48000	19	68	13	0,07	0,22	550	23
		<div></div> abaixo do valor de referência <div></div> acima do valor de referência										

Valores orientadores para solo no estado de São Paulo

Os valores orientadores para solo no Estado de São Paulo estão apresentados na tabela 11.

Os sedimentos, em função da concentração dos elementos, são classificados segundo 4 categorias: referência de qualidade; entre referência de qualidade e prevenção; entre prevenção e intervenção, e intervenção agrícola.

Níquel e bário, nas 2 estações, na maioria dos pontos, apresentaram valores dentro da referência de qualidade. Chumbo, cádmio, arsênio e cromo apresentaram concentrações classificadas como “entre prevenção e intervenção”, na maioria dos

pontos. Já Co e Ag, na maioria dos pontos, na chuva e na seca, foram classificados como “entre referência de qualidade e prevenção”.

Valores de intervenção agrícola foram revelados nos sedimentos de Cr, As, Co e Cd, em alguns pontos de ambas as estações, no reservatório.

Tabela 11 - Classificação das amostras de sedimento segundo Valores Orientadores para solo no estado de São Paulo

	PONTOS	Cr	Co	Ni	As	Ag	Cd	Ba	Pb
ESTAÇÃO CHUVOSA	01								
	02								
	03								
	04								
	05								
	06								
	07								
	08								
	09								
	10								
	11								
	12								
ESTAÇÃO SECA	01								
	02								
	03								
	04								
	05								
	06								
	07								
	08								
	09								
	10								
	11								
	12								
Ref. de qualidade(mg/kg)		40	13	13	3,5	0,25	0,5	75	17
Prevenção(mg/kg)		75	25	30	15	2	1,3	150	72
Intervenção agric.(mg/kg)		150	35	70	35	25	3	300	180

	referência de qualidade	entre prevenção e intervenção
	entre ref. de qualidade e prevenção	intervenção agrícola

Comparação entre os 3 critérios utilizados

Uma comparação entre os critérios utilizados na avaliação da qualidade dos sedimentos mostrou uma concordância entre os 3 critérios de balizamento; Cr e As apresentaram os valores mais comprometedores; Cd e Pb, em menor grau que os elementos anteriores e Ni mostrou ser o elemento menos comprometedor presente nas amostras de sedimento analisadas.

Co e Ba concordaram entre si na comparação do critério *Folhelho médio* com o critério *dos valores orientadores para Solo*, como elementos presentes em concentração não - críticas, notando que o Co apresentou alguns resultados acima do valor de referência, para o Folhelho.

Al e Mn, em todos os pontos para as duas estações e Fe, em todos os pontos, exceto um, apresentaram concentrações abaixo do valor de referência, para o Folhelho.

Perfil dos elementos nas amostras de sedimento ao longo do rio Paraíba do Sul

As figuras 25 a 35 mostram a concentração de cada elemento nas amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul, para ambas as estações, onde os pontos 01, 02 e 03 correspondem ao grupo a montante do reservatório, os pontos 04, 05, 06, 07, 08 e 09 são do reservatório e os pontos 10,11 e 12 correspondem à região a jusante.

Alumínio

As maiores concentrações ocorreram nos pontos 05 e 06 do reservatório, nas 2 estações e coincide com os menores valores de concentração nas amostras de água encontrados para esse elemento (figura 25).

Arsênio

Os pontos 05, 06 e 07 do reservatório revelaram as maiores concentrações de As em amostras de sedimento, em ambas as estações (figura 26). Os pontos 05 e 06, nas duas estações, coincidem com os menores resultados de concentração para as amostras de água nesses pontos.

Bário

As menores concentrações de Ba foram encontradas nas amostras de sedimento do reservatório do Funil (figura 27).

Cádmio

Nos pontos de coleta 04, 05 e 06 do reservatório do Funil, obteve-se um aumento na concentração de Cd nas amostras de sedimento, que coincide com uma menor concentração desse elemento nas amostras de água, comparativamente com pontos a montante, tanto na chuva como na seca (figura 28).

Na estação chuvosa, a concentração de Cd nos pontos a jusante é inferior à concentração dos pontos a montante.

Chumbo

As maiores concentrações de Pb (figura 29) ocorreram nas amostras de sedimento dos pontos de coleta no reservatório, nas duas estações, que coincide com os menores valores de concentração nas amostras de água correspondentes.

Cobalto

O Co (figura 30) apresentou uma maior concentração nas amostras de sedimento correspondentes ao ponto 06, na estação seca, e ao ponto 07 da estação chuvosa, todos localizados no reservatório do Funil.

Cromo

As maiores concentrações de Cr (figura 31), em amostras de sedimento, foram encontradas nas estações chuvosa e seca, nos pontos 06 e 07 do reservatório do Funil, que coincide com os menores valores de concentração deste elemento nas amostras de água correspondentes.

Ferro

Os maiores valores de Fe(figura 32) foram verificados nas amostras de sedimento do ponto 06, nas 2 estações e no ponto 07 da estação chuvosa, ambos localizados no reservatório do Funil.

Manganês

O Mn (figura 33) apresentou os menores valores de concentração nas amostras de sedimento coletadas no reservatório do Funil, para ambas as estações chuvosa e seca.

Níquel

O Ni (figura 34) nos pontos de coleta 05 do período chuvoso e 06 das duas estações, ambos localizados no reservatório do Funil, apresentou os maiores valores de concentração.

Prata

O teor de prata (figura 35) nas amostras de sedimento em alguns pontos do reservatório do Funil, nas estações chuvosa e seca, assim como no ponto de coleta 01 a montante e 12 a jusante na estação chuvosa foram os maiores obtidos.

Al e Fe, na maioria dos pontos, apresentaram concentrações maiores, no período seco, comparativamente ao período chuvoso, enquanto que para Mn, Co, Ba e Pb, a maior concentração encontrada foi na estação chuvosa. Para a concentração mais elevada dos outros elementos citados, na estação seca, é provável que se origine do aporte desses elementos, devido à atividade industrial no entorno da área estudada .

Figura 25 - Concentração de alumínio em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 26 - Concentração de arsênio em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 27 - Concentração de bário em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 28 - Concentração de cádmio em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 29 - Concentração de chumbo em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 30 - Concentração de cobalto em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 31 - Concentração de cromo em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 32 - Concentração de ferro em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 33 - Concentração de manganês em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 34 - Concentração de níquel em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Figura 35 - Concentração de prata em amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul

Outros estudos sobre a poluição do rio Paraíba do Sul

Como ilustração, são citados 3 outros estudos sobre o rio Paraíba do Sul, que corroboram os dados de impactação da área causada por metais aqui apresentados, mas sem que se possa comparar esses resultados entre si, já que distintas técnicas de preparação de amostras e de determinação foram empregadas.

Segundo o trabalho de Pereira, M. O. et al (2006)⁴², nos últimos anos, um aumento na poluição hídrica do rio Paraíba do Sul tem sido observado, causada pelo esgoto doméstico, pelos efluentes de várias indústrias, atividades mineiras e extração de areia do leito do rio. Nesse trabalho usou-se fluorescência de raios X com radiação síncrona (SRTXRF) para determinar metais nas frações biodisponíveis

e residuais dos sedimentos de superfície. Os metais identificados foram Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba e Pb.

O deputado estadual Carlos Minc (2005) (PT-RJ) ⁴³ relata que em pesquisa recente detectaram mercúrio, chumbo e cromo na represa do Funil, em Itatiaia, e no fígado de peixes carnívoros, como o tucunaré e a traíra.

Segundo Quintela⁴⁴, resultados das análises de metais nos sedimentos do rio Paraíba do Sul mostraram o efeito da sedimentação no reservatório de Funil e o aumento dos lançamentos na região mais industrializada de Barra Mansa e Volta Redonda, onde ocorrem as concentrações máximas de todos os metais, exceto o cobre, que apresentou o maior índice em Resende. As maiores concentrações de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares também ocorrem na região de Barra Mansa e Volta Redonda.

Resultados do Ribeirão da Água Branca

Foram amostrados 4 pontos no ribeirão da Água Branca, onde as Indústrias Nucleares do Brasil lançam seus efluentes industriais, após serem tratados e passarem por uma bacia de polimento. O ribeirão da Água Branca, por sua vez, deságua no rio Paraíba do Sul, a jusante do reservatório do Funil.

Os seguintes pontos foram analisados (figura 36):

Ponto **A**: localizado a montante do lançamento do efluente.

Ponto **B**: localizado a montante do lançamento do efluente.

Ponto **D**: localizado no lançamento do efluente.

Ponto **E**: localizado a jusante do lançamento do efluente.

Também foi analisado o ponto **C** localizado na bacia de polimento da INB.

Os resultados de urânio em amostras de água e sedimento estão mostrados na tabela 12, para ambas as estações. Os resultados das amostras de água podem ser comparados com a média anual de 1998, que é anterior ao início das atividades da Fábrica de Reconversão e Pastilhas da INB, geradora desse efluente líquido, que se deu em 1999.

Tabela 12 - Concentração de U em amostras de água e sedimento

ESTAÇÃO	ÁGUA ($\mu\text{g L}^{-1}$)					SEDIMENTOS (mg kg^{-1})			
	A	B	C	D	E	A	B	D	E
1998	<1	<1	–	–	<1	–	–	–	–
CHUVOSA	<1	<1	5,5	–	<1	0,9	2,1	–	1,2
SECA	<1	<1	6,6	–	<1	1,1	5,2	–	2,5
SECA 2	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	1,2	2,9	2,1

Os resultados de U em amostras de água, nas 3 coletas, estão abaixo do limite permitido pela portaria CONAMA nº 357, que é $20 \mu\text{g L}^{-1}$, para águas classe II e são compatíveis com o valor pré-operacional de 1998, que é $< 1 \mu\text{g L}^{-1}$. Observe-se que não houve valores de concentração de amostras de sedimento, em 1998, para se comparar. Os valores de concentração de U na amostra de efluente da bacia de polimento da INB (**C**) e no ponto de lançamento no ribeirão da Água Branca (**D**) também estão abaixo do limite de $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

A figura 37 mostra os resultados das amostras de sedimento em U, nos pontos de coleta do ribeirão da Água Branca, comparativamente com a concentração de U no folhelho médio⁴¹.

Figura 36 - Mapa de amostragem no ribeirão da Água Branca, com os pontos de coleta assinalados de A a E.

Os resultados de U em amostras de sedimento nos pontos de lançamento (D) e no ponto a jusante do lançamento (E) são da mesma ordem de grandeza que os resultados obtidos a montante (pontos A e B). Os resultados obtidos para U nas amostras de sedimento mostraram que só um valor, na estação seca de 2004, ficou acima do valor do folhelho médio mundial⁴¹, que é de $3,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Entretanto, este resultado é de um ponto a montante do lançamento de efluente da INB, mostrando que o tratamento de efluentes praticado pela INB é eficiente. Observe-se também, como é mostrado na figura 36, que a INB capta água do ribeirão da Água Branca, para abastecimento de água potável, a jusante do ponto de lançamento do efluente.

Figura 37 – Concentração de U no folhelho médio e em amostras de sedimento do ribeirão da Água Branca

6 CONCLUSÕES

- ❑ A análise de amostras de água nos 3 sítios de amostragem do rio Paraíba do Sul mostrou que os valores de concentração de As, Ni e Pb em todos os pontos e de Al, Cr e Fe na maioria dos pontos ultrapassaram os limites máximos permissíveis pela resolução CONAMA 357, para águas classe II, tanto na estação chuvosa como na estação seca. Co, Ag e Ba em todos os pontos e Cd e Mn, na maioria dos pontos, em ambas as estações, apresentaram concentrações em amostras de água inferiores aos limites máximos permitidos.
- ❑ Os resultados obtidos sugerem uma monitoração da água para controle do aporte de metais no rio Paraíba do Sul, em vista do parque industrial situado ao longo do mesmo.
- ❑ O Fe foi o elemento, dentre todos os *estudados*, que apresentou as maiores concentrações em sedimento, em todos os pontos analisados, resultado associado à natureza argilosa do solo da região, e sua presença pode ser atribuída aos processos de erosão e subsequente carreamento do material em suspensão.
- ❑ Os 3 critérios escolhidos para avaliação da qualidade das amostras de sedimento do rio Paraíba do Sul, no trecho estudado, apresentaram resultados similares, sendo que na maioria dos pontos estudados os sedimentos estão impactados por As, Cd, Cr e Pb, por apresentarem valores comprometedores.
- ❑ Em geral, Al, As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni e Pb, nas amostras de água, apresentaram concentrações a montante do reservatório do Funil maiores do

que as concentrações a jusante, em ambas as estações. Os maiores valores de concentração de Al, As, Cd, Fe e Pb , em amostras de sedimento, nas duas estações, ocorreram em alguns pontos do reservatório, correspondendo aos menores valores de concentração desses elementos, em amostras de água, mostrando uma possível migração dos mesmos da água para o sedimento ou arraste para fora do reservatório do Funil.

- O ponto 02 que, na estação chuvosa, apresentou as maiores concentrações em amostras de água para Ag, Al, Cd, Co, Cr, Fe e Pb, merece ser investigado para o aporte desses metais.
- A análise das amostras de água e sedimentos do ribeirão da Água Branca mostrou que não há evidências de que INB esteja provocando incremento na concentração de urânio nesses compartimentos.

There is nothing either good or bad, but thinking makes it so.

Shakespeare

7 TRABALHOS FUTUROS

Disponibilização de novos dados para conhecimento da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, para órgãos dos governos do estado do Rio de Janeiro e federal, como a Federação Estadual do Meio Ambiente-FEEMA, a Agência Nacional de Águas-ANA e o Comitê para a Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul-CEIVAP.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRAYNER, F.M.M. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana**, São Carlos, 1998, 103 f. Tese (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1998.
2. CALMANO, W. Metals in sediments: Remobilization and environmental hazards. In: Munawar, M & Dave, G. (eds). **Development and Progress in Sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, Techniques & Strategies**. Amsterdam: Publishing bv, 1996. p. 1-14.
3. SALOMONS, W. & Förstner, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
4. SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. **Bacias hidrográficas e rios fluminenses**. Rio de Janeiro, 2001.
5. ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD. **Manual de Evaluación y manejo de sustancias toxicas en aguas superficiales**. Lima, 1994.
6. NATRONTEC. **EIA-Unidades de Produção de Pó e Pastilhas de UO₂, INB/CIR**. Rio de Janeiro, 1997.
7. HART, B. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. **Hydrobiologia**, Amsterdam, v. 91, p. 299-313, jul. 1982. 349 p.
8. NASCIMENTO, M.R.L.. do. **Proposição de valores de referência para concentração de metais e metalóides em sedimentos límnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do rio Tietê**, São Carlos, 2003. 111 f. Tese (doutorado) – Departamento de Química da UFSCar, 2003.

9. GIANNINI, P.C. e Riccomini, C. Sedimentos e processos sedimentares. In: Teixeira, W.(ed.). **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de textos, 2000, p. 169.
10. LEPSCH, I.F. **Formação e Conservação de Solos**. São Paulo: Oficina de Textos, 2002. 178 p.
11. STUMM, W. & Morgan, J.J. **Aquatic Chemistry**, 3rd edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 1022 p.
12. MATAGI, S.V. et al. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands. **Afr. J. Trop. Hydrobiol. Fish**, Kampala, v 8, p. 23-35, 1998.
13. DUFFUS, J.H. "Heavy Metals"- A meaningless term ? **Pure and Applied Chemistry**, Edinburgh, v. 74, nº 5, p. 793-807.
14. ALLOWAY, B.J. e Ayres, D.C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**, 2nd edition. London: Blackie Academy and Professional, 1997. 395 p.
15. BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, 3rd edition. New York: ed W. H. Freeman and Company, 2005. 650 p.
16. Propriedades do arsênio. Acessado em 25 set. 2006. Online. Disponível na Internet <http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/arsenic/shtml>.
17. MASON, B.H. **Princípios de Geoquímica**. São Paulo: Editora Polígono, 1971, 403 p.
18. YABE, M.J.S. **Determinação de metais pesados em águas superficiais por ICP-AES objetivando caracterização e recuperação de bacias hidrográficas**, São Paulo, 1995. 161 f. Dissertação (mestrado)- Instituto de Química, USP, 1995.

19. CETESB. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo, 1996.
20. CASSARET, L.J. & Doull, J. **Toxicology**, New York, Pergamon Press, p. 623 -680, 1991.
21. EMSLEY, J. **Moléculas em exposição**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2001. 208 p.
22. JOOP, N. et al. **Analyst**, London, v. 116, p. 347-351, 1991.
23. KRUG, F.J. et al. **Preparação de amostras visando a técnicas espectroscópicas**. São Paulo: ABQ, 2001.
24. URE, A.M. **Methods of analysis for heavy metals in soils**. 2nd edition. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.
25. MILLWARD, C.G. & Klückner, P.D. Microwave digestion Technique for the Extraction of Minerals from Environmental Marine Sediments for Analysis by ICP OES and ETASS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. Cambridge, v.4, p 709-713, 1989.
26. DUQUESNE UNIVERSITY, PA, USA, EPA 3051, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 1994.
27. MONTASER, A. & Golightly, D. W. **Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry** . 2nd edition. New York: VCH Publishers, 1988. 1040 p.
28. PATTORET, Al. Fluorimétrie. In: Pascal, P. **Nouveau traité de chimie minérale**. Paris : Masson, 1960. v.15.
29. HAIR, F.J. et al. **Multivariate Data Analysis**. 5th edition. New Jersey: Prentice Hall , 1998. 730 p.

30. MARIJA, J.N. **SPSS for Windows Professional Statistics**. Chicago: SPSS Incorporated, 1993. 400 p.
31. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION and others. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th edition. Washington, DC: APHA, 1980. 1134 p.
32. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY; **Methods for chemical analysis of water and wastes**. Cincinnati: EPA-600/4-79-020, 1979.
33. WILSON, A.L.. **The chemical analysis of water: general principles and techniques**. London: The Chemical Society. Burlington House. 1974. 188 p.
34. OLIVEIRA E. de. Sample preparation for Atomic Spectroscopy: evolution and future trends. **J. Bras. Chem. Soc.**, São Paulo, v.14(2), p.174-182, 2003.
35. HEWITT, A.D e Reynolds, C.M. Dissolution of metals from soil and sediments with a microwave/nitric acid digestion technique. **Spectroscopy, Iselin**, v. 11(5), p.187-192, 1990.
36. BRICKER, B.S. Retention of sediment and metals by Narragansett Bay Subtidal and Marsh Environments: an update. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 179, p. 27-46, 1996.
37. DUANE, M.J., Facchetti, S.; Pigozzi, G. Site characterization of Polluted Soils and comparison of screening Techniques for heavy metals by mobile ICP MS, GFAAS/ICP AES (fixed laboratory) and EDXRF (fixed laboratory). **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 177, p. 195 -214, 1996.
38. MILLER, J.C. & Miller, J.N. **Statistics for Analytical Chemistry**, 2nd edition. Chichester: , Ellis Horwood Limited, 2001, 288 p.
39. CURRIE, L.A.. Detection and quantification limits: origins and historical overview. **Anal. Chim. Acta**, v. 391, p. 127-134, 1999.

40. INB. **Determinação de urânio total em água, IAPA 016**. Resende, 1993.
41. Bowen, H.J.M. **Environmental Chemistry of the Elements**. London: London Academic Press, 1979. 273 p.
42. PEREIRA, M.O. et al. Metal concentrations in surface sediments of Paraíba do Sul River (Brazil). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 269, p. 707-708, September 2006.
43. MINC, C. **É preciso salvar o rio Paraíba**. Acessado em 29 nov. 2006. On line – Disponível na Internet www.abas.org.br
44. QUINTELA et al. **História da Poluição por metais pesados no rio Paraíba do Sul, Estado do Rio de Janeiro – uma avaliação preliminar**. Acessado em 29 nov. 2006. Online. Disponível na Internet www.cetem.gov.br/publicacao

9 ANEXOS

PONTO 01- Rio Paraíba do Sul-coleta na margem esquerda (1º plano)

PONTO 02- Rio Paraíba do Sul-coleta na margem esquerda (1º plano)

PONTO 03 - margem direita (1º plano) - Rio Paraíba do Sul

PONTO 04 – margem esquerda (1º plano) –reservatório do Funil

PONTO 05 - margem direita –junto à barragem do Funil

PONTO 06 - margem esquerda (1º plano) – reservatório do Funil

PONTO 07 - - margem esquerda (1º plano) – reservatório do Funil

PONTO 08 - margem direita (1º plano) – reservatório do Funil

PONTO 09 - margem direita (1º plano) – reservatório do Funil

PONTO 10 - margem esquerda (1º plano)-rio Paraíba do Sul

PONTO 11 - margem esquerda (1º plano)-rio Paraíba do Sul

PONTO 12 - margem direita (1º plano)-rio Paraíba do Sul

PONTO **A** - margem direita (1º plano)-ribeirão da Água Branca

PONTO **B** - margem esquerda (1º plano)-ribeirão da Água Branca

PONTO C – bacia de polimento da INB

PONTO D – margem direita (1º plano) – ribeirão da Água Branca

PONTO E – margem direita (1º plano) – ribeirão da Água Branca

Amostrador de inox para coleta de sedimentos

Barragem do reservatório do Funil

Espectrômetro de emissão atômica Spectroflame Modula-IQ-ASP

10 CURRICULUM VITAE

CURRICULUM VITAE

AFRANIO REIS RODRIGUES PRIMO

E-mail: aprimo@terra.com.br

Fone: 24 – 3357- 8860

. INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL (EX - NUCLEBRÁS)

Resende-RJ Maio/87 até a data atual

Cargo: **SUPERVISOR DO LABORATÓRIO AMBIENTAL**

- ✓ Monitoração da qualidade do ar, água, solo e vegetação, para espécies convencionais e radiativas.
- ✓ Implantação de métodos analíticos.
- ✓ Implantação da ISO 14000
- ✓ Desenvolvimento de técnicas para tratamento de efluentes

. EMPRESAS ANTERIORES

- ✓ **Du Pont do Brasil** – cargo: engenheiro de processos
- ✓ **Indústrias Químicas Monsanto** - cargo: engenheiro de processos
- ✓ **Cyanamid Química do Brasil**- cargo: engenheiro de processos
- ✓ **Soldatec** - cargo: supervisor de produção
- ✓ **Usiminas** - cargo: engenheiro da qualidade

. EDUCAÇÃO

- ✓ Mestrado em Química Analítica na USP- ano de conclusão: 2006
- ✓ Professor de Análise Instrumental III- UERJ
- ✓ Pós-graduação em Engenharia de Segurança - UNICAMP - 1983
- ✓ Engenharia Química - UFRRJ
- ✓ Inglês: fluente