UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**DIAGNÓSTICO AMBIENTAL DO SOLO E SEDIMENTO DO
PARQUE ESTADUAL TURÍSTICO DO ALTO RIBEIRA (PETAR)**

Jussara Aparecida de Oliveira Cotta

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo para obtenção de título de mestre
em Ciências - Química Analítica

ORIENTADORA: Prof^a Dr^a Maria Olímpia de Oliveira Rezende

São Carlos
2003

O Sal da Terra

Anda, quero te dizer nenhum segredo
Falo desse chão, da nossa casa,
vem que tá na hora de arrumar
Tempo, quero viver mais duzentos anos
Quero não ferir meu semelhante,
nem por isso quero me ferir
Vamos precisar de todo mundo
prá banir do mundo a opressão
Para construir a vida nova
vamos precisar de muito amor
A felicidade mora ao lado
e quem não é tolo pode ver
A paz na Terra, amor,
o pé na Terra
A paz na Terra, amor,
O sal da Terra
Terra, és o mais bonito dos planetas
Tão te maltratando por dinheiro,
tu que és a nave nossa irmã
Canta, leva tua vida em harmonia
E nos alimenta com teus frutos,
tu que és do homem a maçã
Vamos precisar de todo mundo,
um mais um é sempre mais que dois
Prá melhor juntar as nossas forças
é só repartir melhor o pão
Recriar o paraíso agora
para merecer quem vem depois
Deixa nascer o amor, deixa fluir o amor
Deixa crescer o amor, deixa viver o amor
O sal da Terra

(Beto Guedes e Ronaldo Bastos)

*Ao meu Deus, no qual me conduz
pelo caminho da vida entre flores e pedras,
nas quais sempre me reergue,
estendendo sua mão.*

*Aqueles que são responsáveis
pelo meu caráter,
meus pais, Joanna e Sebastião.
Em especial a minha mãe,
que um dia espero alcançá-la
em graça e sabedoria.*

*Às minhas irmãs,
Jacqueline, Janaína, Julciléia,
Júnia, Josianne e Jardelli,
que sempre estiveram ao meu lado,
em momentos de riso ou de lágrimas.
Elas que sempre me deram ombro,
colo e broncas
quando estas se fizeram necessárias.*

*Dedico em especial ao meu amado,
Marcelo Henrique,
fonte de minha inspiração.
Obrigada por sua paciência e seu amor.
Por ser meu alicerce
durante esta jornada.
Te amo.*

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Maria Olímpia de Oliveira Rezende pela oportunidade, confiança, dedicação e orientação.

À minha querida Divininha por nos fazer acreditar em nosso potencial.

Aos colegas, Maurício e Érica, pela agradável jornada PETAR.

À Mônica, que você tenha aprendido algo comigo, como eu aprendi com você.

Aos colegas do laboratório de Química Ambiental, Solange, Almir, Ademir, Karina, Elaine, Thaís, Claudemir, Allan, Bruno, Fernando, Frank. Em especial a Sônia, por suas palavras, Marcelo, por seus ensinamentos, Rossine, por seu conhecimento e Lurdinha por sua dedicação.

À minha querida família, alicerce de toda a minha formação pessoal.

Aos amigos da turma de Química 97 da UFV, que nossos momentos de constante contato continuem e que nossa amizade prevaleça.

Aquelas que dividem o teto, as alegrias e tristezas, Marisa e Lucimar, principalmente pela amizade.

Aos amigos Rodrigo, Mário e Elivelton, que me acolheram ao chegar em São Carlos.

Às amigas da República PA, Fernanda, Cristina, Baiana, Rosália e Renata, a distância não afetou a nossa amizade.

Às secretarias da seção de Pós-Graduação e às funcionárias da Biblioteca pela constante disposição em ajudar-me.

Ao IQSC pelo apoio institucional.

Os funcionários do IQSC, em especial à Maria Helena, Edson.

Ao Airton Santos Soares, pelos momentos de descontração e conhecimento durante a coleta no PETAR.

Aos Funcionários do laboratório de Estradas, Departamento de Transporte, em especial ao Gigante.

À Physis Cultura & Ambiente e ao Instituto Biológico - São Paulo.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À Fapesp, pelo apoio ao Projeto de Políticas Públicas.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram na realização desta tese.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRAT	ix
I. INTRODUÇÃO	1
II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1- Caracterização e aspectos importantes do solo e sedimento	6
4- Contaminação dos solos e sedimento	8
3- Os pesticidas	9
4- Os metais	11
5- Capacidade de troca catiônica e pH	14
6- Os compostos organoclorados estudados: γ HCH, HCB e PCBs	16
6.1- Os Hexaclorociclohexanos	16
6.2- O Hexaclorobenzeno	18
6.3- As Bifenilas Policloradas	19
7- Os metais estudados: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn	21
7.1- O alumínio	21
7.2- O cádmio	22
7.3- O cromo	23
7.4- O cobre	25
7.5- O chumbo	26
7.6- O ferro	28
7.7- O manganês	29
7.8- O níquel	29
7.9- O zinco	30
8- Extração dos compostos organoclorados	31
9- Cromatografia	33
9.1- Cromatografia em Fase Gasosa	33
10- Detector por captura de elétrons	34
11- Análise qualitativa	35
12- Análise quantitativa	35
13- Determinação de metais no solo e sedimento	35
14- Espectrometria de absorção atômica	36

III. OBJETIVO	37
IV. METODOLOGIA	39
1- Coletas das amostras	40
2- Preservação, Processamento e estocagem das amostras	44
3- Reagentes	45
4- Caracterização das amostras de solo e sedimento	46
4.1- Determinação do pH	46
4.2- Teor de matéria orgânica e teor de cinza	47
4.2.1- Teor de matéria orgânica	47
4.2.2- Teor de cinza	47
4.3- Determinação da umidade a 60-65 ⁰ C e a 100-110 ⁰ C	48
4.4- Determinação da capacidade de troca catiônica	49
4.4.1- Determinação dos cátions metálicos totais trocáveis	49
4.4.2- Acidez trocável	50
4.5- Determinação do carbono orgânico total	50
4.6- Determinação das concentrações de nitrogênio e fósforo	52
4.7- Análises granulométricas	52
5- Metodologia analítica utilizada para análise dos compostos organoclorados	53
5.1- Limpeza do material a ser utilizado	53
5.2- Tratamento das fases sólidas	53
5.3- Solução-padrão de referência	54
5.4- Determinação do intervalo de linearidade dos compostos	54
5.5- Avaliação da sensibilidade: limite de detecção e quantificação	55
5.6- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método	55
5.7- Branco do método	56
5.8- Extração dos compostos organoclorados	57
5.9- "Clean-up"	57
5.10- Separação cromatográfica	57
5.11- Quantificação das amostras	58
6- Metodologia analítica utilizada para análise de metais totais e biodisponíveis	59
6.1- Limpeza do material a ser utilizado	59
6.2- Determinação de metais biodisponíveis	60
6.3- Determinação de metais totais	60
V- RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
1- Caracterização das amostras de solo e sedimento	63
1.1- Determinação pH, teor de cinza, teor de matéria orgânica e umidade	63
1.2- Determinação de nitrogênio, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total	65
1.3- Determinação dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva	70
1.4- Análise granulométricas	72
2- Análise de pesticidas	75

2.1- Determinação do intervalo de linearidade dos compostos organoclorados	75
2.2- Avaliação da sensibilidade: limite de detecção e quantificação	76
2.3- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método	77
2.4- Branco do método	80
2.5- Quantificação das amostras	81
3-Determinação de metais totais e biodisponíveis	85

VI- CONCLUSÕES	105
-----------------------	-----

VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
--	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Localização do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR	2
Figura 2.- Modelo de estrutura de ácidos húmicos em 3D proposta por Sein Jr. et. al. Átomos de carbono são apresentados em verde, nitrogênio em azul e oxigênio em vermelho. Átomos de hidrogênio não estão representados	13
Figura 3 - Estrutura molecular dos isômeros α , β , e χ do hexaclorociclohexano, onde (A) isômero α , (B) isômero β , (C) isômero χ	17
Figura 4 - Estrutura molecular HCB	18
Figura 5- Estrutura molecular das bifenilas policloradas (PCBs) onde $x+y \leq 10$	19
Figura 6 - Esquema da extração em Soxhlet	32
Figura 7 - Mapa com os pontos de coleta no PETAR	40
Figura 8 - Ponto de coleta 1	41
Figura 9 - Ponto de coleta 2	41
Figura 10 - Ponto de coleta 3	42
Figura 11 - Ponto de coleta 4	42
Figura 12 - Ponto de coleta 5	42
Figura 13- Ponto de coleta 6	43
Figura 14- Ponto de coleta 7	43
Figura 15- Método de coleta utilizado para solo	44
Figura 16- Tipo de coleta usada para sedimento	44
Figura 17- Porcentagem de matéria orgânica do solo de acordo com a profundidade	64
Figura 18- Porcentagem granulométricas das amostras de solo	74
Figura 19- Porcentagem granulométricas das amostras de sedimentos	74
Figura 20 – Curva analítica para o HCB e γ HCH	75
Figura 21 - Curva analítica para os congêneres 5, 50, 188, 200 dos PCBs	76
Figura 22- Cromatograma do padrão HCB, com concentração de 1000 μ g/kg	79
Figura 23- Cromatograma do padrão γ HCH, com concentração de 100 μ g/kg	80
Figura 24- Cromatograma do padrão dos congêneres PCBs, com concentração de 100 μ g/kg	80
Figura 25- cromatograma obtido do branco	81
Figura 26- Ocorrência de compostos organoclorados nas amostras de sedimento	82

Figura 27- Cromatograma do ponto de coleta 3 à profundidade de 0-10cm, mostrando a presença de HCB	84
Figura 28- Ocorrência de compostos organoclorados nas amostras de solo	84
Figura 29 a 36- Gráficos das concentrações em mg/kg de zinco, cobre, cromo, manganês, ferro, níquel, chumbo e alumínio pseudo-totais das amostras de solo em diferentes profundidades	93
Figura 37 a 43- Gráficos das concentrações em mg/kg de zinco, cobre, cromo, manganês, ferro, níquel, chumbo e alumínio biodisponível das amostras de solo em diferentes profundidades	94
Figura 44 a 52- Gráficos das concentrações em mg/kg de zinco, cobre, cromo, manganês, ferro, níquel, chumbo e alumínio pseudo-totais das amostras de sedimento	102
Figura 52 a 60- Gráficos das concentrações em mg/kg de zinco, cobre, cromo, manganês, ferro, níquel, chumbo e alumínio biodisponível das amostras de sedimento	103
Figura 61- Gráfico da relação entre as concentrações dos metais biodisponíveis (mg/kg) e a CTC (cmolc/kg)	103
Figura 62- Gráfico da relação entre a soma das concentrações dos metais biodisponíveis (mg/kg) e a CTC (cmolc/kg)	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bifenilas policloradas estudadas	20
Tabela 2 - Propriedades dos compostos estudados	21
Tabela 3- Pontos de coleta com a sua exata localização e amostragem	41
Tabela 4- Condições utilizadas no EAA	61
Tabela 5- Determinação pH, teor de cinza, teor de matéria orgânica, Umidade em solo	67
Tabela 6- Determinação pH, teor de cinza, teor de matéria orgânica, Umidade em sedimento	68
Tabela 7- As determinação de nitrogênio, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total em sedimento	68
Tabela 8- As determinação de nitrogênio, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total em solo	69
Tabela 9- As determinações dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva em solo	70
Tabela 10- As determinação dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva em sedimento	71
Tabela 11- Análise granulométricas e classificação dos solos	73
Tabela 12- Análise granulométricas e classificação dos sedimentos	73
Tabela 13- Valores obtidos na curva de linearidade ($Y = BX + A$) dos compostos organoclorados , B o coeficiente angular da reta , A o coeficiente linear e R coeficiente de correlação	76
Tabela 14 - Limite de detecção e quantificação para os organoclorados	77
Tabela 15- Valores obtidos na recuperação dos compostos organoclorados usando padrões de concentração 1000, 500, 50 e 10µg/kg	78
Tabela 16- Média das recuperações	79
Tabela 17- Resultado da concentração(µg/kg) dos compostos organoclorados em sedimento	81
Tabela 18 - Valores orientados para solo e sedimento	83
Tabela 19- Concentração(µg/kg) dos compostos organoclorados em solo	83
Tabela 20- Valores(mg/kg) recomendáveis para solo e sedimento	86
Tabela 21- Resultado da concentração(µg/kg) dos metais totais no solo	87
Tabela 22- Resultado da concentração(µg/kg) dos metais biodisponíveis no solo nos diferentes pontos de coleta	88
Tabela 23- Resultado da concentração(µg/kg) dos metais pseudo-totais no sedimento nos diferentes pontos de coleta	95
TABELA 24- Resultado da concentração(µg/kg) dos metais biodisponíveis no sedimento nos diferentes pontos de coleta	95

LISTA DE ABREVIATURAS

BHC: Hexacloreto de benzeno
CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CTC: Capacidade de troca catiônica
EAA: Espectrometria de Absorção Atômica
ECD: Detector de Captura de Elétrons
EPA: Environmental Protection Agency
FBHC: Hexacloreto de benzeno fortificado
GC: Cromatografia Gasosa
HCB: Hexaclorobenzeno
HCH: Hexaclorociclohexano
LOC: Limite de detecção
LOQ: Limite de quantificação
PCBs: Bifenilas policloradas
PETAR: Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira
SUDELPA: Superintendência de Desenvolvimento do Litoral Paulista
TOC: Carbono orgânico total

RESUMO

O Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR - localizado no vale do Ribeira de Iguape, a 315 km de São Paulo, é uma das últimas áreas de mata Atlântica preservada e com uma diversidade enorme de fauna e flora. Por se tratar de uma região bastante complexa do ponto de vista ambiental, vários são os conflitos existentes no que se refere ao planejamento do uso e ocupação do solo, dado que a região apresenta quase 40% de seu território bloqueado por força do que dispõem as legislações ambientais que, a partir da década de 80, criaram várias unidades de conservação ambiental. No entanto, cerca de 30% da área ocupada do PETAR é utilizada para atividades impróprias à preservação desse patrimônio público. Essas atividades são representadas basicamente por: agricultura, exploração mineral, descarga de esgoto doméstico não tratado e expansão populacional. A utilização de compostos organoclorados na agricultura e exploração intensa de metais durante anos na região têm contaminado o ecossistema. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estabelecer uma metodologia para avaliar a qualidade ambiental do solo e sedimento da região do PETAR. Considerando-se as características econômicas da região - agricultura, mineração e ecoturismo - o solo e sedimento foram analisados com respeito a compostos organoclorados e metais pesados. Os metais avaliados foram o chumbo, devido aos problemas com a mineração e, em adição, cádmio, cobre, zinco, níquel, cromo, alumínio, manganês e ferro, sendo estes analisados por absorção atômica. Foram avaliados os compostos organoclorados γ HCH, HCB e os PCBs. Para suas determinações foi utilizado um cromatógrafo a gás com detector de captura de elétrons. Os resultados mostram que, de modo geral, a região do PETAR encontra-se impactada por Pb, Zn e Cu, principalmente nos sedimentos, com alto grau de contaminação. Foram também encontradas concentrações de compostos organoclorados acima dos valores permissíveis.

ABSTRAT

The Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR - located in the Vale do Ribeira de Iguape, distant 315 km from São Paulo, is one of the last preserved areas of Atlantic forest. It has an enormous diversity of fauna and flora. This is a region with a great complexity under the environmental point of view, so there are lot of conflicts referring to the land usage and occupation planning, once the region presents almost 40% of its territory blocked by force of what environmental legislation dispose, which since the 80's decade, have created several environmental conservation units. However, about 30% of the PETAR occupied area are used for activities that are unsuitable to the preservation of this common wealth. These activities are represented basically by agriculture, mineral exploration, discharge of non treated domestic sewage and population expansion. The usage of organochlorine compounds in agriculture and intensive metal exploration in the region during years contaminated the ecosystem. In this way, the purpose of this work was to establish a methodology to evaluate the environment quality of the soil and sediment from PETAR region. Considering the economic characteristics of the region - agriculture, mining and ecotourism - the soil and sediment had been analyzed with respect to organochloride compounds and heavy metals. The evaluated metals had been lead, due to the problems with the mining and, in addition, cadmium, copper, zinc, nickel, chromium, aluminium, manganese and iron, having these been analyzed by atomic absorption. The organochloride compounds γ HCH, HCB and the PCBs had been evaluated. For its determination a gas chromatograph with electron capture detector was used. The result shows that, in a general way, the PETAR region find impacted by Pb, Zn and Cu, mainly in the sediments, with high contamination intensity. Organochloride compound concentrations also had been found above the permissible values.

I. INTRODUÇÃO

O Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, criado em 1958 e administrado pelo Instituto Florestal/Secretaria do Meio Ambiente¹, representa uma unidade de conservação com 35.102,8 ha, localizada na margem esquerda do alto curso do Rio Ribeira, no Vale do Ribeira, no sul do estado de São Paulo, abrange parte dos municípios de Iporanga e Apiaí (Fig. 1). Partindo de São Paulo, seus acessos principais são pelas rodovias SP 280 passando por Apiaí ou BR 116 (Régis Bittencourt), por Jacupiranga e Iporanga².

FIGURA 1 – Localização do PETAR.

A região com mais de 1200 hectares de floresta preservada é uma das últimas áreas de Mata Atlântica preservadas do estado e considerada como a maior concentração de cavernas do Brasil, além de cachoeiras, rios, montanhas e vales e uma diversidade enorme de fauna e flora. Juntamente com a diversidade ambiental e os elementos culturais de grande interesse, o

Vale do Ribeira apresenta os menores valores de desenvolvimento social do estado de São Paulo.

A população de aproximadamente 350.000 habitantes não dispõe de alternativas econômicas para um desenvolvimento sustentável, que permita o uso racional de seus recursos naturais e culturais. Aproximadamente 29% da área ocupada do PETAR é utilizada por atividades consideradas impróprias para a preservação desse patrimônio público, representando permanente risco para os ecossistemas da região. Essas atividades são representadas basicamente por: agricultura, exploração mineral, descarga de esgoto doméstico não tratado e expansão populacional².

Tomate e maracujá são as culturas de maior expressão econômica nas áreas próximas ao PETAR, e a utilização intensa de pesticidas nessa região tem contaminado o ambiente. Inseticidas e herbicidas de diferentes grupos químicos, tais como organoclorados, organofosforados e outros são utilizados¹. A região apresenta características de predominância subtropical-úmida, com intenso período chuvoso propiciando grandes enchentes na região. Tais enchentes, por sua vez, associadas ao uso indiscriminado de agrotóxicos, levam a um derrame daqueles nos cursos d'água, por lixiviação e/ou infiltração.

Mineração é outra fonte de poluição para os ecossistemas na reserva. Segundo a Superintendência do Desenvolvimento do Litoral Paulista (SUDELPA), o subsolo do PETAR foi sempre foco de interesse da indústria mineradora, sendo que 80% da área do PETAR foi considerada de interesse para mineração. Não existem registros históricos precisos sobre a época em que teriam sido descobertas as primeiras ocorrências de mineração de

chumbo no Vale do Ribeira, cuja principal mineradora seria a de Plumbum, instalada em 1943, mas a primeira jazida explorada economicamente seria, no entanto, a da mina Furnas, localizada dentro do próprio PETAR. Esta mina foi manifestada em 1919, e cuja lavra se teria iniciado por volta deste mesmo ano, sendo o minério composto por galena argentífera, exportado para a Espanha. Em 1992, a mina foi fechada por dificuldades tecnológicas encontradas para o beneficiamento de seu minério. O minério primário de Furnas é constituído, predominantemente, por galena, pirita e esfalerita, com participação de arsenopirita, calcopirita e estibinita³. A mina de furnas localiza-se às margens do ribeirão Furnas, que é afluente do alto curso do rio Betari que, por sua vez, é afluente da margem esquerda do rio Ribeira à altura da cidade de Iporanga- SP. Mexer (1968)⁴ estimou que esta mina produziu até 1968 entre 7.000 a 8.000 toneladas de chumbo contido em seu minério, representando entre 5 a 6% da produção total da região do vale do rio Ribeira de Iguape. Chumbo foi o metal mais extraído no Vale do Ribeira, principalmente nas municipalidades de Iporanga e Apiaí. Embora a exploração de chumbo tenha terminado, os efeitos ambientais dessa atividade continuam presentes, via descarga dos efluentes e rochas com alto conteúdo de metais pesados⁵.

O PETAR por ser uma reserva regida por lei estadual de proteção ambiental, passa por uma série de conflitos, principalmente no que diz respeito à ocupação humana e ao turismo no local. O turismo mantém a maior parte dos empregos no bairro, gerando mais empregos e renda, fato que se reflete na aceitação do turismo pela população, mesmo marcando problemas, como a degradação ambiental.

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1- Caracterização e aspectos importantes do solo e sedimento

O solo é a parte mais importante da geosfera. Do solo vêm a maioria dos alimentos, minerais e combustíveis^{6,7}. O solo é considerado um sistema aberto natural e heterogêneo que troca energia e matéria com as vizinhanças da atmosfera, biosfera e hidrosfera. As suas características variam com o tempo e espaço devido às incessantes transformações químicas, físicas e biológicas que determinam sua fertilidade⁸. Pode ser considerado como um aglomerado de partículas unitárias de vários tamanhos, de natureza orgânica e mineral. Ele é um sistema trifásico, com uma fase sólida relativamente estável e com uma porosidade que pode ser ocupada com volumes variáveis de água, sempre complementares aos espaços ocupados por ar.

Os solos são constituídos de uma porção inorgânica e outra orgânica. A porção orgânica é chamada de matéria orgânica que é constituída de compostos com características químicas bem definidas como polissacarídeos, proteínas, ligninas, açúcares, aminoácidos entre outros, e também é constituído de compostos sem suas características bem definidas⁹, que são os ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina; os três últimos formam as substâncias húmicas. De todos os componentes do solo,

a matéria orgânica é, sem dúvida, um dos principais constituintes e é definida nos seguintes termos: “a fração orgânica do solo incluindo resíduos vegetais e animais em diferentes estados de decomposição, tecidos e células de organismos e substâncias produzidas por habitantes do solo”, segundo “SOIL SOCIETY OF AMERICA”¹⁰. Ao conjunto da matéria orgânica degradada dá-se o nome de húmus.

A capacidade do sedimento em acumular compostos faz deste compartimento ambiental um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistema aquático. Esses compostos encontrados em sedimentos podem ser orgânicos, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicos, como os metais.

Os sedimentos estão constituídos por diferentes substratos geoquímicos dos quais os mais importantes são aqueles que detêm a capacidade de reter e concentrar elementos-traço. Esses substratos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica¹¹. A característica fundamental desses materiais é que são termodinamicamente instáveis, sendo constituídos por substâncias amorfas ou pouco cristalinas¹².

Os sedimentos de fundo desempenham o papel mais importante no esquema de poluição de ambientes aquáticos. Eles refletem a quantidade corrente do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais. Os fenômenos de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos, os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram, em caráter mais permanente, os efeitos de contaminação¹³.

2- Contaminação dos solos e sedimentos

A contaminação da superfície do solo ocorre em escala mundial, em decorrência do crescimento industrial e de atividades relacionadas à agricultura. Em muitos casos, o solo age como um tampão natural controlando o transporte dos contaminantes para a hidrosfera e biota. Por exemplo, o pH e o conteúdo orgânico do solo são de suma importância na complexação e subsequente dispersão desse material contaminante¹⁴.

Muitas práticas dos setores agricultura (incluindo adição de fertilizantes), industrial e urbano podem adicionar elementos-traço nos solos e sedimentos. Por exemplo, a aplicação a longo prazo de lodo de esgoto em jardins e plantações aumenta os níveis de Cr, Ni, Cu, Zn, Hg e Pb. Esse horizonte superficial é rico em substâncias húmicas e ácidos orgânicos que têm alta afinidade por íons e pesticidas, em geral. Os diferentes tipos de solo, suas propriedades físicas e químicas, pH, conteúdo de água, tipo de plantações e microrganismos associados a ele vão influenciar o grau de contaminação de elementos-traço, a distribuição desses no perfil do solo e o crescimento das plantas¹⁵.

Nos últimos anos, tem aumentado a investigação sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas sim como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática. Os sedimentos já foram considerados um compartimento de acumulação para espécies contaminantes. Alguns pesquisadores¹⁶ revelam, contudo, que essas espécies são geralmente

liberadas do leito dos sedimentos, podendo contaminar a água e, através deste fluido, outros sistemas ambientais que, mesmo muito tempo após as fontes ativas de poluição terem sido eliminadas, podem ser atingidos. Em consequência, a contaminação do sedimento é um grande problema de poluição ambiental em todo o mundo.

Os sedimentos são reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação dos sistemas aquáticos, já que tais materiais podem liberar contaminantes, como consequência de trocas ambientais ou das condições físico-químicas (pH, oxigênio dissolvido, ação de bactérias, entre outros) do sistema, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e transferência na cadeia trófica¹¹. Além disso, os constituintes do sedimento podem degradar-se ou reagir com outros, formando formas solúveis ou potencialmente mais tóxicas.

3- Os pesticidas

Os solos podem torna-se contaminados via pulverização aéreas de pesticidas. A persistência dos pesticidas nos solos não está somente ligada às características do produto em si, mas também às características físicas, químicas e biológicas do solo. Assim é que solos argilosos e com muita matéria orgânica tendem a reter resíduos por maior tempo. A estrutura do solo influencia grandemente sua porosidade, e portanto, a retenção de resíduos.

As mais importantes propriedades dos pesticidas em relação ao uso agrícola são estabilidade química, solubilidade e volatilidade. A estabilidade

química é uma característica desejável, pois o pesticida deve durar o tempo suficiente para controlar a praga em questão, mas a sua persistência poderá causar danos incalculáveis ao meio ambiente, sendo, neste caso, um atributo bastante indesejável por causa da tendência de alguns resíduos em se acumular nos ecossistemas e, também, em se magnificar até níveis fatais.

Os pesticidas menos solúveis em água não são facilmente lixiviados.

Pesticidas podem desaparecer do solo por volatilização. Aquele com pressão de vapor alta, freqüentemente desaparecem dos solos em menos tempo. A temperatura do solo também é muito importante, pois o aumento desta acelera a degradação dos pesticidas.

Quando os pesticidas estão presentes ou adicionados ao solo e sedimento, eles têm sua eficácia alterada devido ao maior ou menor grau de adsorção pelo constituintes dos mesmos, tornando-os, conseqüentemente, mais ou menos disponíveis. Matéria orgânica e argila são os componentes do solo e sedimento que mais influem na adsorção de pesticidas¹⁷. Argila e matéria orgânica funcionam mais em conjunto do que isoladas e a contribuição relativa de ambas as superfícies de adsorção orgânica e inorgânica depende da extensão com que a argila é revestida pela matéria orgânica¹⁸.

Vários mecanismos têm sido propostos para adsorção de pesticidas pela matéria orgânica. Dois ou mais mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo, dependendo da natureza do pesticida e da superfície da matéria orgânica¹⁹. Os mecanismos mais prováveis de adsorção de pesticidas na

matéria orgânica são: atração de Van der Waals, ligações hidrofóbicas, ligações de hidrogênio, transferência de carga e troca iônica.

4- Os metais

A expressão metal pesado é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, do solo, das plantas e dos alimentos. No entanto, alguns elementos como Co, Cr, Cu, Mn, Mo e Zn são essenciais em baixas concentrações para o crescimento normal das plantas e animais, porém tornam-se tóxicos em altas concentrações^{20,21}.

Segundo Scorzelli et al²², uma das consequências de um crescimento industrial desordenado é a grande liberação de íons e compostos metálicos em meio ambientes, causando danos à vida animal e vegetal. Desta forma, apesar dos bens minerais contribuírem para o desenvolvimento industrial, também se constituem como fontes poluidoras do ambiente, podendo provocar impacto ambiental, em alguns casos, bastantes relevantes.

O intemperismo e outros processos pedogênicos que sobre a rocha matriz geram os elementos-traço que ocorrem naturalmente no solo²¹, bem como o lançamento dos efluentes industriais e domésticos municipais, propiciam um perfil completamente diferente ao da dinâmica de sedimentação encontrada nos ambientes naturais não perturbados. Mas essas não são as únicas fontes de suprimento desses minerais, os quais podem ser incorporados, também, pela mineralização das plantas, microrganismos e restos de animais, além das fontes antropogênicas²³.

De todas as substâncias, os metais, principalmente os pesados, em grande concentração, devem ser vistos com maior preocupação, principalmente por serem elementos não-degradáveis, que permanecem por longos períodos em solos e sedimentos.

Como os metais não são permanentemente fixados pelos sedimentos, eles podem ser redispersos à coluna d'água, graças a alterações nas condições ambientais, tais como pH, potencial redox ou à presença de quelatos orgânicos. Assim sendo, a determinação de metais traços em sedimentos²⁴ nos permite detectar o grau de contaminação da água e dos organismos bentônicos.

A interação do íon metálico com a matriz pode ocorrer de algumas formas, como: adsorção, ligação química simples e ligação químicas formando quelatos.

A presença de cargas elétricas na estrutura macromolecular e polieletrólítica do ácido húmico lhe permite formar ligações de hidrogênio com as águas de hidratação do cátion metálico, bem como interações eletrostáticas mais fracas como forças de Van der Waals. A excepcional capacidade de complexação de metais pelo ácido húmico está diretamente ligada ao teor de oxigênio encontrado na estrutura na forma de grupos carboxílicos e fenólicos^{25,26}. A presença de grupos ácidos e fenólicos permite formação de ligações químicas simples e ligações polidentadas formando quelatos. Sein Jr.et.al. propuseram uma estrutura parcial de ácido húmico, como mostra a figura 2, levando em consideração o aspecto tridimensional da molécula, utilizando simulações computacionais. Os espaços intersticiais

da molécula proporcionam a geometria necessária para o aprisionamento e/ou quelação de outras substâncias²⁷.

FIGURA 2 – Modelo de estrutura de ácidos húmicos em 3D proposta por Sein Jr. et. al. Átomos de carbono são apresentados em verde, nitrogênio em azul e oxigênio em vermelho. Átomos de hidrogênio não estão representados.

Em alguns trabalhos, têm sido verificado que a solubilidade dos metais pesados adicionados ao solo decresce com o tempo, indicando a passagem para formas químicas mais lábeis (por exemplo, solúveis, trocáveis e carbonatos) para frações mais estáveis e de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade²⁸.

5- Capacidade de troca catiônica e pH

Um cátion raramente existe na forma trocável, embora esta seja a fonte mais importante de nutrientes disponíveis para as plantas. Em geral, cátions disponíveis podem ser considerados como cátions trocáveis. A quantidade total de cátions trocáveis que podem ser retidos por um solo é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC). Em solos com teor orgânico alto, como turfas, a influência de minerais argilosos é negligenciável se comparada à das substâncias húmicas e tais solos geralmente têm uma CTC mais alta do que solos minerais. Mesmo em solos com conteúdo orgânico baixo, o húmus pode ser um fator importante na troca catiônica se o conteúdo argiloso também for baixo²⁹.

As condições do clima tropical úmido são muito favoráveis ao acentuado intemperismo, o que se deve à alta temperatura associada à umidade, e uma constante remoção dos elementos cálcio, magnésio, potássio e sódio pela lixiviação promovida pela água que percola através do perfil do solo³⁰.

Na fração argila são encontrados os chamados minerais de argila e óxido de ferro e alumínio (minerais secundários). O mineral secundário denominado de caolita, por exemplo, apresenta estrutura laminares, com camada de estrutura de sílica e outra de estruturas de alumina, por esta razão é conhecido como mineral de argila do tipo 1:1. A illita, a montmorilonita e a vermiculita apresentam duas camadas de sílica e uma de alumina e são chamadas minerais de argila do tipo 2:1^{30,31}.

A caolita apresenta baixa CTC (de 30 a 150 mmol_c/dm³ do mineral). Isso se deve ao fato da caolita ser um mineral de duas camadas não expansíveis (uma camada de sílica e outra de alumina), onde não ocorrem normalmente as chamadas substituições isomórficas na rede cristalina. Por sua vez, a montmorilonita com CTC de 800 a 1500 mmol_c/dm³ do mineral e a vermiculita com 1000 a 1500 mmol_c/dm³ do mineral contribuem com as maiores CTC, devido ao fato de serem minerais com três camadas expansíveis (uma camada de alumina entre duas camadas de sílica). A água que penetra entre as camadas provoca suas expansões. Ocorre, então, a chamada substituição isomórfica, na qual o silício do tetraedro de sílica (Si⁴⁺) ou o alumínio do octaedro de alumina (Al³⁺) podem ser substituídos por outros cátions de tamanhos semelhantes, ou seja, Al³⁺, Mg²⁺ etc. A estrutura perfeita dos minerais apresentaria eletroneutralidade se não ocorressem substituições isomórficas. Como ocorrem, as substituições isomórficas produzem um déficit de carga positiva, que é balanceada pelos cátions trocáveis do solo³⁰.

A CTC da matéria orgânica tem sua origem nas cargas negativas oriundas dos grupos carboxílicos e fenólicos. Tais grupos apresentam um átomo de hidrogênio dissociável ligado ao oxigênio; a dissociação do hidrogênio deixa sítios negativos no húmus, os quais podem ser ocupados por outros cátions como cálcio, magnésio e potássio. O grau de dissociação depende do pH do meio³², da concentração e da constante de dissociação.

Entende-se por CTC efetiva a capacidade de troca de cátions do solo ou a capacidade do solo em reter cátions próximos ao valor de seu pH natural. A CTC efetiva não deve ser confundida com CTC a pH 7, também

conhecida como capacidade de troca potencial do solo, ou seja, é o nível da CTC de um solo que seria atingido caso a calagem fosse feita para elevar o pH a 7³³.

Nos solos podem ser encontrados valores de pH variando de 3 a 10, com variações mais comuns nos solos brasileiros entre 4 e 7,5. Solos com pH abaixo de 7 são chamados de solos ácidos. Quando se determina o pH de um solo, está se determinando sua acidez ativa, ou seja, está se medindo a parte do hidrogênio que está dissociado e, portanto, na forma de H^+ . A parte não dissociada do íon hidrogênio é chamada potencial. Em solos, a maior parte do hidrogênio não está dissociada. Isso quer dizer que o comportamento assemelha-se ao de ácidos fracos¹⁸.

6- Os compostos organoclorados estudados: γ HCH, HCB e PCBs.

Com relação aos compostos estudados, suas escolhas devem-se à grande utilização no Brasil e, conseqüentemente, à alta ocorrência em amostras ambientais³⁴.

6.1- Os Hexaclorociclohexanos

Os hexaclorociclohexanos (HCHs) foram muito usados durante as décadas de 40 a 70, sendo comercializados com vários nomes tais como: lindano (>99% γ HCH), hexacloreto de benzeno fortificado (FBHC; 40-48% γ

HCH) e hexacloroeto de benzeno (BHC) o mais comumente utilizado. Esta última mistura é essencialmente composta por α , β , γ , δ e ϵ isômeros nas respectivas proporções: 55-70%, 7-14%, 10-18%, 6-10% e 3-4%³⁵.

O hexaclorociclohexano de grau técnico engloba várias formas diferentes de isômeros, o conteúdo isomérico aproximado é HCH-alfa (60-70%), HCH-beta (7-10%), HCH-gama (14-15%), HCH-delta (7%), HCH-epsilon (1-2%). O lindano é o isômero gama do hexaclorociclohexano, e é produzido comercialmente pela purificação do HCH técnico. Esse composto tem sido produzido no mundo para uso como inseticida para controle de gafanhotos, pestes de algodão, e outras pestes do solo. O lindano é tóxico para animais, humanos e espécies aquáticas³⁶. A figura 3 apresenta os três mais abundantes produtos da reação do radical livre cloro sobre o benzeno³⁷.

FIGURA 3 - Estrutura molecular dos isômeros α , β , e γ do hexaclorociclohexano, onde (A) isômero α , (B) isômeros β , (C) isômero γ .

Os isomêros α , β , γ são os mais importantes em termos de impacto ambiental. A estabilidade lipofílica relativamente alta do HCH e o seu padrão de uso global resultaram em contaminação ambiental significativa por esse hidrocarboneto clorado. Uma vez introduzido no meio ambiente, o HCH pode persistir por muitos anos.

Após os anos 70, a produção e uso de HCH diminuíram em países desenvolvidos. Porém, devido a sua estabilidade frente à luz, calor, umidade, ácidos fortes e capacidade de interação com componentes celulares de organismos vivos, os HCHs podem ainda ser encontrados em diversos compartimentos ambientais, como o solo³⁸.

6.2- O Hexaclorobenzeno

O hexaclorobenzeno (HCB) foi extensamente utilizado entre os anos de 1940 e 1950. O HCB é um organoclorado de fórmula estrutural conforme indicado na figura 4. É um fungicida seletivo usado para o tratamento de sementes, estável tanto em meio ácido como em álcalis, é praticamente insolúvel em água e solúvel em benzeno, clorofórmio, éter dietílico e hexano. Aparentemente não sofre reações fotoquímicas na atmosfera e nem hidrólise.

FIGURA 4- Estrutura molecular do HCB

Já foi evidenciado que o HCB pode apresentar risco carcinogênico ao homem³⁹. Uma vez no meio ambiente, o HCB liga-se fortemente às partículas do solo, dificilmente ocorrendo a separação. O HCB é bioacumulativo e biomagnifica-se ao longo da cadeia alimentar. Devido a

sua toxicidade aguda e crônica e a sua persistência no meio ambiente, o HCB foi selecionado como um dos 12 poluentes orgânicos persistentes. Ele pode ser preparado por meio de cloração do benzeno⁴⁰.

6.3-As Bifenilas Policloradas

As bifenilas policloradas (PCBs) são compostos organoclorados produzidos a partir da cloração direta da molécula de bifenila, usando cloreto férrico e/ou iodetos como catalisadores⁴¹. A molécula bifenila é composta de dois anéis de seis átomos de carbono, podendo apresentar múltiplos átomos de cloro ligados ao núcleo fenílico (Figura 5).

FIGURA 5 - Estrutura molecular das bifenilas policloradas onde $x+y \leq 10$

Os átomos de cloro podem estar ligados em quaisquer dos 10 sítios de ligação, resultando cerca de 209 diferentes compostos tecnicamente possíveis, pela variação de número e posição de cloros ligados⁴². Cada formulação é uma mistura complexa de muitos dos 209 componentes (congêneres) tecnicamente possíveis, definindo no número de átomos de cloro (1-10) e nas posições relativas na estrutura molecular, podendo conter impurezas muitas vezes mais tóxicas, como: dibenzilfuranas cloradas, naftalenos clorados e dibenzo p-dioxinas cloradas.

Os PCBs foram sintetizados e descritos pela primeira vez por SCHIMIDT e SCHULTZ⁴³, em 1881. PCBs são misturas químicas comerciais que foram produzidas em larga escala entre 1930-1985⁴⁴. Devido as suas propriedades isolantes e não inflamáveis, PCBs têm sido usados como fluídos dielétricos em transformadores e capacitores e fluídos de transferência de calor, entre outras aplicações. Embora sua produção tenha sido banida nos Estados Unidos em 1977, PCBs ainda são espalhados por vazamento de capacitores e transformadores velhos⁴⁵. O destino e comportamento desses compostos no ambiente é influenciado pelas suas propriedades físico-químicas: congêneres menos clorados possuem pressão de vapor e solubilidade em água maiores que os mais clorados, os quais são mais lipofílicos. Estas diferenças exercem grande efeito na persistência dos congêneres individuais e em seus coeficientes de partição entre os diferentes compartimentos ambientais⁴⁶. Os PCBs são altamente persistentes. Os PCBs estudados estão representados na tabela 1.

TABELA 1: Bifenilas policloradas estudadas

Congêneres	Número de Cloros	Número
2,3- diclorobifenila	2	5
2,2',4,6- tetraclorobifenila	4	50
2,2',3,4',5,6,6'- heptaclorobifenila	6	188
2,2',3,3',4,5',6,6'- octaclorobifenila	8	200

Quando os PCBs são adsorvidos no solo ou superfície de sedimentos, sua taxa de vaporização é fortemente reduzida³⁴. O extenso conjunto de informações em relação ao ciclo de contaminação de PCBs no

planeta foi acumulado em resposta à preocupação sobre o impacto ambiental desses compostos.

A tabela 2, apresenta algumas propriedades dos compostos estudados.

TABELA 2: Propriedades dos compostos estudados

Propriedades	HCB	γHCH	PCBs
Fórmula molecular	C ₆ Cl ₆	C ₆ H ₆ Cl ₆	C _x Cl _y H _(x-y)
Uso	fungicida	Inseticida	industrial
Massa (g/mol) molar	284,8	290,85	-
Ponto de fusão (°C)	226	-	-
Ponto de ebulição (°C)	323-326	-	-
Pressão de vapor (mmHg, 20°)	5x10 ⁴	1,1x10 ³	-
Solubilidade em água (mg/L, 25°C)	0,005	0.02	0,04-0,2*

* a solubilidade decresce com o aumento do número de Cl

7- Os metais estudados: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn.

Os metais pesados avaliados foram o Pb, devido aos problemas com a mineração e, Cd, Cu e Zn, pois, segundo a CETESB, no PETAR esses metais têm sido encontrados⁵. Em adição, foram avaliados, também, os metais Al, Cr, Fe, Mn, Ni.

7.1- O alumínio

O alumínio é nitidamente metálico, sendo o terceiro metal em abundância da crosta terrestre. A maior parte do alumínio ocorre nos aluminossilicatos tais como argila, micas e feldspatos.

O mineral de alumínio mais abundante é a bauxita, que é o óxido de alumínio hidratado, impuro ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Ele é separado de suas impurezas, essencialmente óxido de ferro(III) e dióxido de silício, pelo processo Bayer, no qual o óxido de alumínio é inicialmente dissolvido em hidróxido de sódio concentrado a quente. O óxido férrico (um óxido básico) é insolúvel, mas o dióxido de silício (ácido) e o óxido de alumínio (anfótero) se dissolvem-se. O óxido de alumínio dissolve-se formando íon aluminato.

O alumínio é muito usado em indústrias automobilísticas e nas estruturas das ligas que incorporam pequenas quantidades de cobre, silício e manganês, entre outros metais.

7.2- O cádmio

O cádmio tem mais mobilidade em ambientes aquáticos do que a maioria dos outros metais. É bioacumulativo e persistente no meio ambiente ($t_{1/2}$ de 10-30 anos). É encontrado em água de superfície ou subterrânea como o íon $+2$ hidratado, ou como um complexo iônico com outras substâncias inorgânicas ou orgânicas. Enquanto as formas solúveis podem migrar na água, Cd em complexos solúveis ou adsorvidos em sedimentos, é relativamente imóvel. De forma semelhante, o cádmio no solo pode existir em forma solúvel na água do solo, ou em complexos insolúveis em componentes inorgânicos e orgânicos do solo. Quando presente em uma forma biodisponível, sabe-se que tanto organismos aquáticos quanto terrestres bioacumulam o cádmio.

O cádmio não apresenta função biológica essencial, sendo altamente tóxico para plantas e animais. O perigo para a saúde humana está na acumulação crônica, que pode causar disfunção no córtex renal conduzindo a um decréscimo na absorção de proteínas. Ainda, a disfunção renal reduz a produção de vitamina D causando problemas ósseos⁴⁷. O cádmio é utilizado industrialmente como proteção contra corrosão (galvonoplastia) em porcas e parafusos, além de ser empregado na produção de pigmentos, soldas rápidas, baterias Ni-Cd entre outros²⁰. Assim, devido ao descarte não criterioso desses materiais pode ocorrer contaminação de solos.

7.3- O cromo

Embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas as formas trivalente (III) e hexavalente (VI) são consideradas de importância biológica. Em ambiente aquático, o cromo (VI) está presente, predominantemente, em forma solúvel. Essas formas solúveis podem ser estáveis o suficiente para sofrerem o transporte entre meios; no entanto, o cromo (VI) eventualmente será convertido em cromo (III), por meio de espécies redutoras como substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogênio, enxofre, amônio e nitrito⁴⁸. Em formas trivalentes o Cr, geralmente, não migra significativamente em sistemas naturais. Ao contrário, é rapidamente precipitado e adsorvido a partículas suspensas e sedimentos de fundo. No entanto, mudanças nas propriedades químicas e físicas de ambientes aquáticos podem resultar em mudanças no equilíbrio cromo (III)-cromo (VI)⁴⁹.

Em solos, o cromo (III) é relativamente imóvel devido à sua forte capacidade de adsorção nesse meio. Em contraste, o cromo (VI) é altamente instável e móvel, visto que não é facilmente adsorvido em solos em condições naturais⁵⁰. As reações redox são processos importantes que afetam a especificidade e, conseqüentemente, a biodisponibilidade e toxicidade do cromo nos solos. A oxidação pode ocorrer na presença de óxidos de manganês e ferro, em solos frescos e úmidos (aeróbicos), e sob condições levemente ácidas. A redução pode ocorrer na presença de sulfetos e ferro(II) (anaeróbias), e é acelerada pela presença de matéria orgânica no solo⁵⁰.

A importância disso está no fato de que, enquanto o cromo (III) é um elemento traço essencial em animais, o cromo (VI) é não-essencial e tóxico, mesmo em baixas concentrações. O cromo (III) é considerado um metal necessário para o metabolismo de glicose, proteínas e gorduras em mamíferos. Os sinais de deficiência em humanos incluem perda de peso e tolerância diminuída à glicose. Os compostos de cromo (VI) são corrosivos e reações alérgicas na pele ocorrem logo após o contato, independente da dose. Exposições breves a níveis elevados podem resultar na ulceração da pele exposta, em perfurações no trato respiratório e na irritação do trato gastrointestinal.

A toxicidade aquática do cromo também depende da espécie química, uma vez que o cromo (III) é muito menos biodisponível do que o cromo (VI)⁵¹.

7.4- O cobre

O cobre pode existir em águas naturais em forma dissolvida ou como o íon cúprico (+2) ou complexada com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (como carbonatos, cloretos, ácido húmicos ou fúlvicos). Pode, também, estar presente na forma insolúvel (ex. hidróxido, fosfato ou sulfeto) ou adsorvido a material particulado. Além disso, pode ser adsorvido a sedimentos de fundo ou existir como particulados sedimentados. As concentrações relativas de cada uma dessas formas são dependentes de uma série de parâmetros químicos, incluindo pH, salinidade, alcalinidade, e a presença de ligantes orgânicos, ânions inorgânicos e outros íons metálicos. No entanto, estudos têm apontado, freqüentemente, que a concentração de íons +2 livre é baixa, comparada aos níveis de cobre associados a sedimentos suspensos e de fundo⁵².

O cobre na natureza é obtido na forma de minério, cuprita, pirita e malaquita. Os mais importantes minérios de cobre são óxidos, sulfetos e carbonatos. Em solos, o cobre têm uma alta afinidade para a sorção (adsorção e absorção) por ligantes orgânicos e inorgânicos (ex. ácidos húmicos e fúlvicos, hidróxido de ferro, alumínio e manganês). No entanto, o cobre pode, também, existir como íons e complexos solúveis. Em uma forma solúvel, o cobre é muito mais biodisponível, e é muito mais provável que ele migre pelo meio ambiente²⁰.

O cobre, como muitos metais, é essencial no desenvolvimento das plantas, pois faz parte de algumas enzimas, possuindo um papel importante na síntese da clorofila. Sua falta nos solos pode causar a chamada clorose.

Se plantas são expostas a concentrações elevadas de cobre biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis efeitos tóxicos⁵³.

No metabolismo animal, o cobre possui presença marcante, pois ele é essencial na síntese da hemoglobina. O cobre é um dos muitos elementos químicos essenciais à vida, porém seu excesso causa vários distúrbios nos organismos^{53,54}.

O uso do cobre inclui produtos elétricos, cunhagem e revestimento de chapas metálicas. Frequentemente, esse metal é utilizado em ligas formando o latão, bronzes e ligas de cobre, níquel e zinco.

7.5- O chumbo

O chumbo ocorre naturalmente como o sulfeto mineral galena, o carbonato cerusita e o sulfato anglesita.

Quando o chumbo é lançado ao meio ambiente, ele têm um longo tempo de residência comparado a maioria dos outros metais. Como resultado, ele tende a acumular-se em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo^{55,20}. No entanto, assim como todos os metais, a espécie química é crítica quando se avalia a biodisponibilidade e a potencial ameaça ao meio ambiente.

Dois estados de oxidação do chumbo, o +2 e o +4, são estáveis, mas a química ambiental é dominada pelo íon Pb^{+2} , seus compostos e complexos. Em geral, o íon +2 livre é muito mais tóxico do que complexos inorgânicos e, portanto, qualquer fator que aumente a complexação e

diminua a concentração do íon livre pode afetar a toxicidade do chumbo negativamente. Formas orgânicas tóxicas estão, também, presentes no meio ambiente, a partir de fontes diretas (fabricação, transporte e as conseqüentes emissões de exaustão de carro) além da possível metilação química/biológica de chumbo inorgânico em sedimentos anaeróbios^{56,57}. Uma fração significativa de chumbo insolúvel pode ser incorporada em material particulado de superfície de escoamento, ou como íons sorvidos (adsorvidos e absorvidos) ou cobertura de superfície em sedimento, ou pode ser transportada como parte de matéria orgânica viva ou não-viva.

Em solos e sedimentos, o destino do chumbo é afetado por processos similares que, freqüentemente, levam à formação de complexos organometálicos relativamente estáveis. A maior parte do chumbo é retida nos solos e sedimentos e muito pouco é transportado em águas de superfície ou subterrâneas. No entanto, o retorno para águas de superfície como resultado da erosão de particulados do solo contendo chumbo, ou pela conversão de sulfato de chumbo relativamente solúvel na superfície do solo/sedimento, pode ocorrer^{56,20}.

O grau de disponibilidade de Pb para as plantas é de grande interesse ambiental⁵⁸. A localização característica de Pb próxima à superfície do solo está primariamente relacionada à acumulação superficial de matéria orgânica. As maiores concentrações de chumbo são, também, encontradas na superfície de solos não cultivados ricos em matéria orgânica. Por essa razão, a matéria orgânica deveria ser considerada como um importante depósito de Pb em solos poluídos⁵⁹.

O chumbo é um dos metais tóxicos mais presentes entre os existentes. Ele não tem função nutricional, bioquímica ou fisiológica conhecida, e que não há necessidade biológica demonstrada, uma dose de chumbo pode se tornar tóxica. Apresenta uma alta toxicidade ao homem, pois quando ingerido passa à corrente sangüínea e liga-se aos eritrócitos, causando fragilidade e redução do tempo de vida das células⁴⁷. O chumbo é, também, tóxico para toda a biota aquática, e, embora não seja considerado um dos metais de maior mobilidade no meio ambiente, há evidências consideráveis mostrando a biodisponibilidade de chumbo associado a sedimentos para espécies que se alimentam de depósitos⁵¹.

O chumbo tem sido utilizado em tintas, secantes para tintas, brinquedos, canos d'água, soldas, proteção contra radiação entre outras utilidades.

7.6- O ferro

Entre os nutrientes catiônicos, o ferro é o mais abundante no solo, sendo, aliás, um dos principais constituintes deste. No entanto, a maior parte do ferro presente nos solos está em formas altamente insolúveis, como óxidos e silicatos.

A forma absorvida pelas plantas é o íon Fe^{+2} , que pode ser encontrado nas formas solúveis ou trocáveis nos solos, e cujo aumento de pH causa a diminuição da solubilidade (e a disponibilidade) do ferro.

7.7- O manganês

O manganês é um metal traço essencial, embora a exposição humana e animais em níveis elevados possa causar problemas graves. Exposição crônica em humanos em níveis elevados de manganês no ar pode causar distúrbios mentais e emocionais, além de movimentos do corpo mais lentos e desordenados. Essa combinação de sintomas é uma doença chamada manganismo. Níveis elevados de manganês na comida ou na água podem causar lesões cerebrais²⁰.

O manganês está presente em solos como parte da estrutura cristalina de minerais, na forma de óxidos hidratados de baixa solubilidade, ligado à matéria orgânica, nas formas trocáveis e em solução, o que, geralmente, significa apenas uma pequena fração de Mn total²⁰.

7.8- O níquel

Elemento relativamente raro, apenas 0,01% da massa da crosta terrestre corresponde ao níquel. Cerca de 70% da produção mundial de níquel é utilizada na fabricação de aços especiais, além de ser usado na cunhagem de moedas constituindo uma liga com cobre. Também é usado como catalisador nas indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos.

Alguns experimentos têm demonstrado que este é um elemento essencial para os animais, mas a injeção crônica de Ni^{+2} pode causar degeneração do coração e de outros tecidos, além de proporcionar o desenvolvimento de câncer.

7.9- O zinco

Encontra-se o zinco usualmente na natureza na forma de sulfeto ou associado com sulfeto de outros metais, principalmente chumbo, cádmio, cobre e ferro. O zinco ocorre no meio ambiente principalmente no estado de oxidação +2, seja como íon de zinco livre (hidratado), ou como complexos e compostos dissolvidos e insolúveis. Em solos, freqüentemente, permanece fortemente sorvido, e no ambiente aquático ele se prenderá, predominantemente, ao material suspenso antes de se acumular ao sedimento²⁰. No entanto, a resolubilização em fase aquosa, é possível, sob certas condições físico-químicas, como na presença de ânions solúveis, na ausência de matéria orgânica, minerais de argila e hidróxidos de ferro e manganês, baixo pH e salinidade aumentada. O zinco em uma forma solúvel (como sulfato ou cloreto, presente em resíduos de minas) tem uma chance muito maior de migrar pelo meio ambiente do que se estiver preso à matéria orgânica como precipitado insolúvel.

O zinco precipita com hidróxido, fosfatos, carbonatos e silicatos e pode, assim, fazer parte dos materiais amorfos do solo⁶⁰. Do ponto de vista da fertilidade do solo, o zinco é um micronutriente catiônico essencial às plantas e animais. Pois tem ação como catalisador ou componente estrutural ou funcional de um grande número de enzimas²⁰.

O zinco é uma elemento essencial, presente nos tecidos animais e vegetais. No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas de zinco biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis efeitos tóxicos.

Assim como o cobre, o zinco é essencial ao desenvolvimento dos animais, tendo papel enzimático, estrutural e regulador em muitos sistemas biológicos. Sua deficiência produz um atraso de crescimento, anoorexia, dermatite, que pode ser corrigido com a adição do metal na dieta. No extremo oposto, a exposição excessiva pela alimentação, tanto em humanos quanto para outros animais, pode causar distúrbios gastrintestinais e diarreia, dano pancreático e anemia.

8- Extração dos compostos organoclorados

A finalidade da extração é retirar os analitos da matriz, utilizando um solvente adequado, que remova os compostos de interesse, co-extraindo o mínimo de interferentes possíveis. A escolha das condições durante o desenvolvimento de um método de extração envolve a seleção do modo de extração, temperatura e tempo de extração, solvente e massa de amostra a ser extraída⁶¹ e o tipo de energia a ser utilizada. A seleção dos solventes é considerada o fator mais importante na otimização da extração de compostos orgânicos do solo. O critério primordial para a escolha tem sido a maior eficiência da extração, mínima quantidade do co-extratos e maior repetibilidade na recuperação do resíduo⁶². Para determinação do tempo e temperatura de extração deve-se fazer um estudo cinético utilizando padrões antes de analisar as amostras.

A extração de pesticidas em amostras sólidas é correntemente feita usando-se vários métodos clássicos como a extração Soxhlet, tratamento ácido (H_2SO_4) ou alcalino, volatilização seletiva e extração por fluido

supercrítico entre outros⁶³. Em amostras ambientais, a determinação de resíduos de pesticidas pode ser dividida em quatro etapas: extração da matriz, “clean-up” do extrato (quando necessário), quantificação e confirmação e/ou identificação.

No presente trabalho foi empregada a técnica clássica Soxhlet, para extração dos compostos organoclorados (figura 6). Esse tipo de técnica é chamada de extração exaustiva, pois o solvente passa muitas vezes pela amostra⁶⁴, isto é, o solvente é continuamente refluxado através da amostra contida em recipiente poroso. Um sistema de sifonamento remove o extrato para o solvente que volta a ser refluxado. É uma extração contínua que leva algumas horas⁶⁵. Essa é aplicada a analitos que são estáveis à temperatura de evaporação do solvente^{64,65}.

FIGURA 6 - Esquema da extração em Soxhlet

No caso de extração de pesticidas de solos é necessário fazer-se uma limpeza da amostra (“clean-up”), cujo objetivo desta etapa é eliminar as substâncias co-extraíveis que possam interferir na determinação

cromatográfica além de danificar a instrumentação utilizada. Os métodos comumente utilizados são: cromatografia de adsorção sólido-líquido, “clean-up” ácido e partição líquido-líquido.

O tratamento dos extratos foi feita por adsorção em coluna, na qual usa-se geralmente uma fase sólida como Florisil, sílica, C₁₈, etc. A retenção por essa fase sólida depende da área superficial específica, da presença de contaminantes polares existentes na superfície do adsorvente e, também, da capacidade da substância em sofrer interações específicas como, por exemplo, a formação de ligações de hidrogênio.

9- Cromatografia

A cromatografia é um método físico de separação dos componentes de uma mistura, consistindo de duas fases em contato íntimo: uma fase permanece estacionária durante todo o processo, enquanto que a outra move-se através dela⁶⁶. A fase estacionária poderá ser um sólido ou um líquido enquanto que a fase móvel poderá ser um líquido, um gás ou um gás em condições supercríticas (acima da temperatura crítica e a altas pressões).

9.1- Cromatografia em Fase Gasosa

Quando a fase móvel é um gás, o método é denominado Cromatografia em Fase Gasosa (CG) sendo que, neste caso, a fase

estacionária poderá ser tanto um sólido quanto um líquido disperso sobre um suporte inerte⁶⁶.

Gases ou substâncias volatilizáveis podem ser separados utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa. Através de um sistema de injeção, a amostra e a fase móvel, são introduzidas em uma coluna contendo a fase estacionária. A escolha da temperatura adequada no local da injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempo determinado, chegando à saída da coluna em tempos diferentes. A saída dos componentes separados (analitos) dependerá da maior afinidade que aquelas tem com a fase móvel ou com a fase estacionária.

10- Detector por captura de elétrons

A detecção por captura eletrônica baseia-se, como sugere o nome, na captura de elétrons pela amostra, elétrons estes gerados pela ionização do gás de arraste por uma fonte radioativa. À medida que o gás de arraste flui através do detector, uma lamina contendo a fonte radioativa (^3H ou ^{63}Ni) ioniza as moléculas do gás e forma elétrons lentos. Os elétrons são atraídos para o ânodo, o qual se encontra com uma ddp de +90V em relação ao cátodo. Como consequência, esse fluxo de elétrons irá gerar uma corrente constante conhecida como corrente padrão (cerca de 10^{-8} Ampéres). Uma molécula contendo grupos que apresentam afinidade por elétrons sendo eluída da coluna junto com o gás de arraste, ao passar pelo detector, irá

capturar os elétrons livres produzidos na ionização do gás de arraste. Isso irá diminuir a corrente e ocasionar o aparecimento de um pico negativo⁶⁶.

11- Análise qualitativa

Na análise qualitativa, o objetivo principal é determinar-se a natureza química das espécies separadas, ou seja, o que está presente. Nesse caso, o tempo de retenção do composto na coluna é utilizado para identificá-lo graças à comparação com padrões⁶⁶, apesar de poder ocorrer co-eluição de picos. No caso, os padrões precisam ser bastante puros.

12- Análise quantitativa

O objetivo primordial dessa análise é determinar o quanto de cada espécie está presente na amostra analisada. Para tanto, é necessário levar-se em consideração as diferentes formas de erros introduzidos numa análise, assim como sua interferência no resultado final da mesma⁶⁶.

13- Determinação de metais no solo e sedimento

Os metais foram determinados no solo e sedimento na forma pseudo-total, com uma digestão com ácido nítrico, já a concentração biodisponível foi levada a efeito empregando-se uma solução 0,1 mol/L de ácido clorídrico.

14- Espectrometria de absorção atômica

Quando uma solução com um sal metálico (ou com outro composto metálico) for aspirada por uma chama (p. ex., a do acetileno queimando no ar), forma-se um vapor que contém átomos do metal. Alguns desses átomos podem ser promovidos a um nível de energia suficientemente elevado para que ocorra a emissão da radiação característica do metal. Um grande número de átomos gasosos metálicos, no entanto, permanece normalmente num estado não excitado, ou seja, no estado fundamental. Os átomos no estado fundamental podem absorver a energia radiante que tenha o comprimento de onda específico da sua ressonância; este comprimento de onda é, em geral, o comprimento de onda da radiação em que os átomos emitiriam se fossem excitados acima do estado fundamental. Por isso, se a luz do comprimento de ressonância passar por uma chama que contém os átomos no estado gasoso, parte da luz será absorvida e o grau desta absorção será proporcional ao número de átomos no estado fundamental presentes na chama. Este é o fundamento da espectrometria de absorção atômica (EAA, sigla internacional AAS)⁶⁷.

III- OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estabelecer uma metodologia para avaliar a qualidade do solo e do sedimento na região do PETAR, voltada às atividades agropecuária e turística da região. Desta forma pretendeu-se:

1. estudar as características físico-químicas do solo e sedimento da região do PETAR, relevantes ao trabalho proposto;
2. otimizar métodos para extração e quantificação dos compostos organoclorados estudados para as amostras de solo e sedimento;
3. determinar a concentração de metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn totais e biodisponíveis presentes nas amostra do solo e sedimento e
4. avaliar o grau de comprometimento do solo e sedimento da região do PETAR pelos resultados obtidos.

IV. METODOLOGIA

1- Coletas das amostras

Os pontos de coleta no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR são mostrados no mapa da figura 7 e nas figuras de 8 a 14. Na tabela 3 apresentam-se os pontos de coleta com a sua exata localização e amostragem. A localização do PETAR já foi apresentada na figura 1 (pág.2)

FIGURA 7- Mapa com os pontos de coleta no PETAR⁶⁸.

TABELA 3- Pontos de coleta com a sua exata localização e amostragem.

Pontos de coleta	Localização	Amostragem
1	Rio Furnas	Solo e sedimento
2	Rio Betari/ Furnas/ Couto	Solo e sedimento
3	Rio Betari (Bairro da Serra)	Solo e sedimento
4	Final Bairro da Serra	Solo e sedimento
5	Rio Fria/ Betari	Solo e sedimento
6	Betari próximo ao Rio Ribeira	Solo e sedimento
7	Rio Iporanga/ Rio Ribeira	Solo

FIGURA 8 - Ponto de coleta 1.

FIGURA 9 - Ponto de coleta 2.

FIGURA 10 - Ponto de coleta 3.

FIGURA 11 - Ponto de coleta 4.

FIGURA 12 - Ponto de coleta 5.

FIGURA 13- Ponto de coleta 6.

FIGURA 14- Ponto de coleta 7.

A coleta das amostras foram feita em janeiro de 2003, período de extrema chuva.

A amostragem de solo foi feita utilizando o método de trincheira⁶⁹. As amostras de solo contendo aproximadamente 1,0 kg foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-30cm. Na figura 15 representa-se o método de coleta utilizado para solo.

Foram utilizadas como objeto de estudo, amostras de sedimento de encostas de inundação coletadas com draga Vanveen. As condições morfológicas e hidrológicas em ambientes de encostas de inundação favorecem o acúmulo, durante o período de cheia, de sedimentos finos

transportados em suspensão. A granulometria fina dos sedimentos normalmente encontrados nesses ambientes é indicada para estudos de avaliação do grau de poluição por metais pesados, devido à elevada superfície específica. Na figura 16 representa-se o tipo de coleta usada para sedimento.

FIGURA 15- Método de coleta utilizado para solo

FIGURA 16- Tipo de coleta usada para sedimento

2- Preservação, processamento e estocagem

O objetivo de qualquer programa de amostragem é trazer ao laboratório amostras representativas do local. Deve existir o mínimo distúrbio possível da amostra desde a coleta até a chegada ao laboratório para testes

físicos, químicos e biológicos. A própria coleta da amostra e sua preparação para análise precisam ser consideradas como uma operação muito importante. O recipiente precisa ser cuidadosamente escolhido para a amostragem, pois pode ser uma fonte significativa de contaminação ou perda. O recipiente não pode nunca contaminar a amostra ou promover perdas dos constituintes de interesse pela adsorção nas paredes³⁴. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e congeladas a 4°C até o processamento.

3- Reagentes

- Hexano (Mallinckrodt Chromar® HPLC, 85% n-hexano)
- Ácido sulfúrico pa (Mallinckrodt)
- Ácido nítrico pa (Mallinckrodt)
- Ácido clorídrico pa (Mallinckrodt)
- Ácido acético (Mallinckrodt)
- Sulfato de sódio anidro (Carlo Erba)
- Florisil 60-100 mesh (Mallinckrodt)
- Hidróxido de sódio (Mallinckrodt)
- Cloreto de cálcio (Mallinckrodt)
- Cloreto de potássio (Mallinckrodt)
- Iodeto de potássio (Mallinckrodt)
- Extran (Merck)
- Padrões:
1,2,3,4,5,6, hexaclorociclohexano γ isômero 97% (Aldrich Chem. CO.)

HCB hexaclorociclohexano 99% (Chem Service)

2,3- diclorobifenila 99% (Chem Service)

2,2',4,6- tetraclorobifenila 99,9% (Chem Service)

2,2',3,4',5,6,6'- heptaclorobifenila 99% (Chem Service)

2,2',3,3',4,5',6,6'- octaclorobifenila 99% (Chem Service)

4-Characterização das amostras de solo e sedimento

4.1- Determinação do pH

O solo seco em estufa a aproximadamente 50⁰C por 24h foi triturado e passado por peneira de malha de 250 µm de diâmetro para remoção das impurezas. Para a determinação do pH, adicionam-se 25,00mL de solução de cloreto de cálcio, 0,01 mol/L a uma massa de 10,00g de cada amostra coletada. Após 30 minutos, com agitação ocasional, determina-se o pH da suspensão⁷⁰.

O tamanho de partículas e a falta de homogeneidade das amostras são fatores que podem afetar a precisão e a exatidão das análises, quando a amostragem de suspensão é utilizada. O tamanho de partículas é um fator crítico no preparo das suspensões, e, portanto, os erros de quantificação podem ser minimizadas quando se trabalha com pequenos tamanhos de partículas⁷¹. Por essa razão é importante a homogeneização da amostra.

4.2- Teor de matéria orgânica e teor de cinza

4.2.1- Teor de matéria orgânica

Das amostras de solos e sedimentos foram retiradas massas *in natura*. As amostras foram trituradas em almofariz e pistilo, peneiradas em malha de 250µm para homogeneização das partículas, secas a 50°C até massa constante, e mantidas em dessecador até a determinação .

O teor de matéria orgânica das amostras foi determinado por calcinação em mufla a 550°C, por 4 horas⁷². Pesam-se 2 g de sedimento, submete-se a amostra a 550°C por 4 horas em mufla, esfriando-se em ambiente livre de umidade (dessecador). Queima-se o material orgânico, restando o inorgânico e por diferença determina-se o teor de matéria orgânica nas amostras. A determinação obedece a equação:

$$\%MO = (P_s - P_m / P_s) * 100$$

onde:

%MO= matéria orgânica em porcentagem

P_m= massa após ser submetida à combustão

P_s= massa total ou inicial

4.2.2- Teor de cinza

A determinação do resíduo mineral total ou teor de cinza é feita pelo seguinte cálculo⁷³.

$$\% \text{ cinza total} = (P_m/P_s) \cdot 100$$

4.3- Determinação da umidade a 60-65°C e a 100-110°C

Para determinar a umidade a 60 -65°C, pesaram-se 5,0 g de amostra de solo e sedimento *in natura* em um cadinho de porcelana tarado. Deixa-se a amostra em estufa por 36 horas. Após esse tempo, esfria-se em dessecador. A porcentagem de umidade foi calculada pela fórmula:

$$\%U_{(60-65^\circ\text{C})} = 100(p - p_1)/p.$$

onde:

p= massa de amostra ao natural

p₁= massa da amostra seca a 60-65°C

Para a determinação da umidade do solo a 100-110°C, a mesma amostra que foi utilizada para a determinação a 60-65°C foi levada à estufa a 100-110°C, por 24 horas. Após esse tempo, deixou-se esfriar até massa constante, em dessecador.

$$\%U_{(100-110^\circ\text{C})} = (100 - \%U_{(60-65^\circ\text{C})}) \cdot U/p_1$$

$$U = p_1 - p_2$$

onde:

p₂= massa da amostra seca a 100-110°C

Para se conhecer o teor total de umidade da amostra⁷³ que foi perdida a 100-110°C deve-se somar as concentrações perdidas a 60 -65°C mais a que essa amostra perdeu quando levada à estufa a 100-110°C.

4.4- Determinação da capacidade de troca catiônica

A acidez (H +Al) liberada pela reação com solução não tamponada de KCl pode ser designada como acidez real e é utilizada para determinar o que se denomina de CTC efetiva, que é definida como a soma dos cátions metálicos totais trocáveis(bases) + (H +Al).

O solo e sedimento seco em estufa a aproximadamente 50⁰C por 24h foi triturado e passado em peneira de malha de 250 µm de diâmetro para remover as impurezas.

4.4.1- Determinação dos cátions metálicos totais trocáveis

Foram pesados 2,50g de amostra, às quais adicionaram-se 25mL de CH₃COOH, 1,00mol/L. A suspensão foi agitada por uma hora, e então foi determinado o pH, assim como o pH da solução de CH₃COOH.

Para os cálculos dos cátions metálicos totais trocáveis das amostras foi usada a seguinte equação⁷⁴:

$$\text{Cátions metálicos trocáveis (cmol}_o\text{/kg)} = [\text{pH}_1 - \text{pH}_2] \times 22,$$

em que:

pH₁ = pH da suspensão

pH₂ = pH da solução de ácido acético

22 = constante logarítmica

Esse método baseia-se no deslocamento dos cátions metálicos trocáveis dos componentes do solo pelo próton do CH_3COOH . Determina-se cuidadosamente a variação de pH ocorrida, sabendo-se a quantidade de íons H^+ deslocados. Os cátions trocáveis correspondem a soma dos íons Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ .

4.4.2- Acidez trocável

Foram colocados 5g das amostras em erlenmeyer de 125mL e adicionados 50mL de KCl 1mol/L. Agitou-se manualmente algumas vezes e deixou-se em repouso durante 30 minutos. Filtrou-se em papel de filtro, adicionando-se duas porções de 10mL de KCl 1mol/L. Adicionou-se ao filtrado 6 gotas de fenolftaleína a 0,1%*m/v* e titulou-se com NaOH 0,01mol/L. Pela equação a seguir, determinou-se a acidez trocável. Cálculo:

$$\text{Acidez trocável (cmol/kg)} = (V \times C \times 100) / m$$

onde:

V= volume (em mL) de NaOH gastos na titulação

C= concentração (em mol/L) do NaOH

m= massa (em g) da amostra

4.5- Determinação do carbono orgânico total

O carbono total é determinado pela oxidação do carbono orgânica e inorgânica da amostra a CO_2 , devido ao aumento de temperatura à 900°C . A determinação do carbono inorgânico é realizada quando se acidifica, com

ácido fosfórico, e aquece a amostra a 200°C, o que leva à liberação de CO₂ proveniente do carbono inorgânico. Por diferença do carbono total e inorgânico calcula-se o valor do carbono orgânico total das amostras.

O dióxido de carbono pode, também, ser determinado via condutividade da solução, redução a metano e análise deste gás por detecção por ionização em chamas, ou medido diretamente por espectrometria de infravermelho. A análise através de TOC possui as seguintes vantagens: é uma técnica rápida; é altamente reprodutível; pode ser facilmente automatizada; entre outras⁶⁵.

Foi usado um aparelho carbono total, modelo TOC-V_{CPH}, acoplado ao módulo de amostras sólidas, modelo SSM-5000A, marca SHIMADZU com detector de combustão. As curvas analíticas foram construídas com padrão de biftalato de potássio para análise de carbono total e carbonato de sódio anidro para análise de carbono inorgânico das amostras. Determina-se o carbono total e inorgânico, e por diferença calcula-se o valor do carbono orgânico total das amostras⁷⁵.

Foram pesados aproximadamente 100 mg de amostra de solo ou sedimento, secos em estufa a 50°C por 24h e triturado, a qual foi colocada no equipamento TOC para determinação de carbono total e inorgânico, e por diferença calculou-se o valor do carbono orgânico total das amostras.

4.6- Determinação das concentrações de nitrogênio e fósforo

As amostras foram digeridas de acordo com o manual do aparelho. Meio grama da amostras foi transferido para o digestor com 5mL de H_2SO_4 concentrado pa, elevando-se a temperatura a 400°C . Quando a amostra começou a ferver e percebeu-se um começo de fluxo, esperou 15 minutos para ocorrer a digestão. Adicionou 5mL de peróxido de hidrogênio e esperou 5 minutos. Após o resfriamento das amostras, essas foram transferidas para um balão volumétrico de 100mL e completado o volume com água purificada segundo o sistema millipore.

Foi utilizado o aparelho espectrofotômetro, modelo DR/2500, marca HACH para as determinações das concentrações de nitrogênio total Kjeldahl, segundo o método Nessler, e das concentrações de fósforo, segundo o método ácido amino. O branco foi feito nas mesmas condições, retirando somente a amostra⁷⁶.

4.7-Análises granulométricas

As análises granulométricas⁷⁷ foram realizadas seguindo a norma técnica NBR 7181/1982. Para a análise utilizou-se um jogo de peneiras de número: 16, 40, 60, 100 e 230, as quais foram agitadas em mesa agitadora por dez minutos. A determinação da fração silte e argila é feita pelo método do densímetro, da mesma norma técnica (NBR). As análises foram

realizadas no Laboratório de Estradas do Departamento de Transportes da Universidade de São Paulo- Campus - São Carlos.

5- Metodologia analítica utilizada para análise dos compostos organoclorados.

5.1- Limpeza do material a ser utilizado

Toda vidraria utilizada foi imersa em solução de detergente Extran alcalino (Merck) por 24 horas e enxaguada sucessivamente, 6 vezes em água corrente, 3 vezes em água destilada, 1 vez com água isenta de orgânicos e 1 vez com acetona. A secagem foi feita em estufa (exceto material volumétrico). No momento da utilização foram feitas 2 lavagens com n-hexano.

5.2- Tratamento das fases sólidas

O sulfato de sódio comercial foi calcinado a 600°C por 2 horas. O sal foi armazenado hermeticamente fechado em dessecador.

A fim de eliminar impurezas existentes no produto comercial, calcina-se a fase sólida (Sílica, Florisil etc) a 650°C, durante 12 horas, armazenando-a em dessecador. A cada utilização dessa fase sólida, procedeu-se a ativação, colocando-a na estufa a 130°C, durante cinco

horas. Depois de ficar na estufa por 5 horas, a fase sólida pode ser usada por apenas 2 dias (tempo em que esta permanece ativada)⁷⁸.

5.3- Solução-padrão de referência

As soluções-padrão dos compostos organoclorados estudados foram preparadas separadamente, em hexano, a uma concentração de 100mg/L. Em balões volumétricos de 100mL, adiciona-se 0,01g de cada composto estudado e completa-se o volume com o solvente, a fim de se obterem os padrões de 100mg/L. Através destas soluções estoque, fizeram-se as diluições necessárias para a análise. A identificação dos pesticidas estudados foi feita em relação aos tempos de retenção dos picos e a quantificação pelas áreas dos mesmos.

5.4- Determinação do intervalo de linearidade dos compostos

A linearidade refere-se à faixa de concentração na qual o composto de interesse mantém a relação concentração/área do pico constantes. A partir da determinação da linearidade foram construídas as curvas analíticas para os pesticidas estudados no intervalo de concentração determinado, utilizando soluções padrão com concentração conhecidas.

5.5- Avaliação da sensibilidade: limite de detecção e quantificação

A definição para limite de detecção adotada em 1975 estabelece que: “limite de detecção” expressa a concentração derivada da menor medida que pode ser detectada com razoável certeza para dado método analítico, ou seja, o limite de detecção é a mais baixa concentração de um determinado analito que se pode detectar por determinado procedimento analítico⁷⁹. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados com base na definição IUPAC^{79,80}, pelas curvas analíticas de cada composto, sendo:

$$\text{LOD} = 3.(\sigma/S) \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = 10.(\sigma/S) \quad (2)$$

Onde:

σ = desvio padrão dos valores de y no ponto de intercepto com a regressão linear;

S = coeficiente angular da curva analítica.

5.6- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método

Para a avaliação do método foram utilizadas amostras de 10g de solo calcinado como matriz, adicionou-se 1mL das soluções padrão de concentrações conhecidas dos pesticidas estudados. Essas matrizes foram,

então, submetidas ao mesmo procedimento analítico das amostras reais (3 extrações para cada nível de concentração de padrão adicionado), sendo determinadas deste modo a porcentagem de recuperação do método, desvio padrão, desvio padrão médio, desvio relativo e erro total, pelas seguintes expressões:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad \bar{S} = \frac{\sum |X - \bar{X}|}{n},$$

$$\text{erro total (\%)} = \frac{\bar{S} + 2 \cdot \sigma \cdot 100}{\bar{X}}, \quad RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100$$

Onde:

S = desvio padrão;

$\bar{S}$ = desvio padrão médio;

X = valor de recuperação;

$\bar{X}$ = média dos valores de recuperação;

n = número de determinações feitas;

RSD = desvio padrão relativo

5.7- Branco do método

Para a avaliação do branco foi seguido o mesmo procedimento aplicado às amostras, ou seja, uma análise completa utilizando-se apenas o solo calcinado como matriz na extração, com o objetivo de identificar possíveis interferentes provenientes dos solventes, da fase sólida ou do solo virgem que podem co-eluir com os compostos de interesse, prejudicando a identificação e quantificação das mesmos.

5.8- Extração dos compostos organoclorados

Para a extração dos pesticidas estudados em solo e sedimento foi utilizada a técnica Soxhlet. Foram adicionados 150mL de hexano a 10g de sedimento ou solo *in natura*. O sistema permaneceu em extração por 8 horas. Em seguida o extrato foi evaporado em um rotaevaporador até 1mL, adicionado a mesma um pouco de sulfato de sódio e realizado o “clean-up” das amostras. Neste trabalho, a cada extrato foram feitas duas leituras cromatográficas. Todos os parâmetros para a extração foram otimizados.

5.9- “Clean-up”

Foram colocados em uma microcoluna 2g de Florisil ativado. O extrato contendo os compostos (1mL) foi aplicado no topo da coluna, sendo posteriormente eluído com cerca de 15mL de hexano. O extrato foi, então, novamente evaporado até 1mL em fluxo de nitrogênio, acondicionado em frascos de vidro âmbar, em freezer até determinação.

5.10- Separação cromatográfica

Para as determinações dos compostos organoclorados, alíquotas de 1µL dos extratos foram injetadas no cromatógrafo a gás Hewlett Packard, série II e injetor split, equipado com detector por captura de elétrons (ECD), nas seguintes condições:

Temperatura do injetor: 270°C

Temperatura do detector: 320°C

Temperatura da coluna: 140°C- 1min

40°C/min até 180°C

2°C/min até 250- 2 min

30°C/min até 280°C- 5min

Fluxo dos gases: Gás de arraste H₂, 1mL/min

Gás auxiliar N₂, 1mL/min

Injetor Split 1:13

Coluna utilizada: Coluna capilar de sílica fundida (SBP-5), 30m de comprimento, com diâmetro interno de 0,25mm, revestida internamente por um filme de 0,25µm.

Todas as condições cromatográficas foram otimizadas para obtenção da melhor e mais eficiente separação dos compostos estudados. Essas condições incluem fluxo de gás na coluna e em outros compartimentos tais como: detector e injetor, rampa de temperatura, tipo de coluna utilizada etc.

5.11- Quantificação das amostras

A quantificação das amostras foi realizada por padronização externa, por meio de um gráfico de calibração compatível com o das amostras e no qual o composto apresentou linearidade (concentração/área = constante). Para determinação da quantidade de compostos organoclorados existentes na amostra utilizou-se a seguinte equação:

$$R = C.V_f.100/m.r\% .$$

Onde:

R = resíduo do pesticida (ng.g^{-1});

C = concentração encontrada por interpolação com a curva analítica (ng.g^{-1});

V_f = volume final da diluição (L);

m = massa da amostra (kg);

r% = recuperação do método.

Foram utilizados padrões interno para confirmação dos pesticidas estudados nas amostras.

6- Metodologia analítica utilizada para análise de metais pseudo-totais e biodisponíveis:

6.1- Limpeza do material a ser utilizado

Toda vidraria foi limpa com detergente extran, enxaguadas com água de torneira, e posteriormente postas em solução de ácido nítrico a 50% v/v e mantidas por uma noite nessas condições. Então, foram enxaguadas com água deionizada e secas em estufa (vidraria não volumétrica).

6.2-Determinação de metais biodisponíveis

A amostra peneirada em malha de 250 μ m foi colocada em estufa a 50°C por 24h. O sedimento ou solo, já seco, foi triturado para homogeneização da mesma.

Pesou-se cerca de 1,000g da amostra em um erlenmeyer. Adicionaram-se 25,00mL de HCl 0,1mol/L, submetendo-se a mistura à agitação em um agitador horizontal, a 200 rpm, por 2 horas. A suspensão foi, então, filtrada por gravidade e o filtrado armazenado a 4°C, para a determinação da concentração dos metais biodisponíveis⁸¹.

6.3-Determinação de metais pseudo-totais

A amostra foi colocada para secar em estufa a 50°C por 24h. O sedimento ou solo, já seco, foi triturado e peneirado em peneira de nylon de 74 μ m de abertura de malha, uma vez que muitos estudos têm demonstrado que as concentrações mais elevadas de metais ocorrem nas frações mais finas do sedimento e solo⁸².

Aproximadamente 0,5g de cada amostra, determinada com precisão analítica, foi colocada nos tubos do bloco digestor, aos quais foram adicionados 15mL de HNO₃ concentrado p.a. Deixou-se a amostra por 12 horas em repouso, após este tempo, elevou-se a temperatura até 160°C, seguindo um gradiente de temperatura de 50 em 50°C, por 4 horas. Foram, então, adicionados 8mL de peróxido de hidrogênio 30%v/v, deixando-se `a

temperatura de 160⁰C por mais meia hora. As amostras permaneceram no bloco digestor até o resfriamento completo. Após, ao fim dos quais, foram transferidas para um balão volumétrico de 100mL, cujo foi suprimido o volume e completado com água purificada segundo o sistema millipore. A parte não digerida foi removidos por filtração. Esse método segue o procedimento do método 3050 da Environmental Protection Agency (EPA)⁸³.

O branco analítico para análise de metais biodisponíveis e totais foi estimado por 9 determinações simultâneas às extrações das amostras. A qualidade dos resultados analíticos foi acompanhada com o uso do branco analítico e de análises em triplicata, distribuídas aleatoriamente. As amostras para determinação de metais totais e biodisponíveis foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com polarizador Zeeman, modelo Z-8100, marca HITACHI. A tabela 4 apresenta as condições utilizadas no aparelho.

TABELA 4- Condições utilizadas no EAA.

metal	Chama	Comprimento de onda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Fluxo de combustível (l/min)	Fluxo (l/min) e pressão (Kpa) do oxidante
Pb	Ar-C ₂ H ₂	283,3	7,5	1,3	1,7	15,0-160
Al	N ₂ O-C ₂ H ₂	309,3	10,0	1,3	5,5	15,0-160
Zn	Ar-C ₂ H ₂	213,9	10,0	1,3	1,5	15,0-160
Cu	Ar-C ₂ H ₂	324,8	7,5	1,3	1,7	15,0-160
Mn	Ar-C ₂ H ₂	279,6	7,5	0,4	1,7	15,0-160
Fe	Ar-C ₂ H ₂	248,3	10,0	0,2	1,5	15,0-160
Ni	Ar-C ₂ H ₂	232,0	10,0	0,2	1,7	15,0-160
Cd	Ar-C ₂ H ₂	228,8	7,5	1,3	1,5	15,0-160
Cr	N ₂ O-C ₂ H ₂	359,3	7,5	1,3	5,5	6,0-160

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1- Caracterização das amostras de solo e sedimento

1.1- Determinação pH, teor de cinza, teor de matéria orgânica e umidade

Os resultados da determinação de pH, do teor de cinza, do teor de matéria orgânica, da umidade das amostras de solo são mostrados na tabela 5.

Nos solos podem ser encontrados pH variando de 3 a 10, com variações mais comuns nos solos brasileiros entre 4 e 7,5. Desta forma pode-se ver que os valores encontrados coincidem com os valores encontrados em solos brasileiros. Solos com pH abaixo de 7 são chamados de solos ácidos. As amostras de solo apresentaram em quase toda a sua totalidade pH abaixo de 7, ou seja, solos ácidos. Somente a amostra 3 apresentou pH acima de 7.

Os teores de matéria orgânica das amostras de solo diminuem com a profundidade, como mostrado na figura 17. Já as amostras coletadas no pontos de amostragem 1 e 2 apresentaram uma variação pequena em seus valores de acordo com a profundidade.

A umidade total dos solos coletados variou entre 15,28 a 32,42%, com uma média de 25,81%.

FIGURA 17- Porcentagem de matéria orgânica do solo de acordo com a profundidade

Os resultados da determinação de pH, do teor de cinza, do teor de matéria orgânica, da umidade das amostras de sedimento são mostrados na tabela 6.

O pH dos sedimentos variaram entre 6,02 e 7,3.

De modo geral, as porcentagens de matéria orgânica foram baixas para todos os sedimentos. Quando os sedimentos apresentam valores de matéria orgânica acima de 10% são considerados orgânicos, e abaixo de 10% são considerados sedimentos inorgânicos ou minerais, locais com predominância de sílica, argila e compostos como cálcio, ferro, manganês e outros⁸⁴. Assim, todas as amostras de sedimento foram consideradas inorgânicas, pois obtiveram porcentagem de matéria orgânica abaixo de 10%.

Os pontos de amostragem 4 e 5 apresentaram a maior porcentagem de matéria orgânica. Os sedimentos aí coletados referem-se a rios com aporte de esgoto. Desta forma, o valor mais elevado encontrado de matéria orgânica nesses locais já era esperado.

O significativo papel que os sedimentos desempenham no ecossistema aquático é bem conhecido. Além de fornecer habitat para muitos organismos aquáticos, serve como fonte e depósito de materiais orgânicos e inorgânicos. De acordo com o tempo de resistência na água do rio, pode ocorrer uma maior ou menor sedimentação dos materiais orgânicos e inorgânicos que chegam via entradas pontuais ou difusas. Deve-se, também, salientar a possibilidade de remoção e suspensão dos materiais orgânicos e inorgânicos nos sedimentos, devido ao aumento do fluxo de água ocasionado pelas chuvas⁸⁵, situação está idêntica da época de coleta.

A umidade dos sedimentos estudados variou de 14,27 a 38,81%.

1.2- Determinação de nitrogênio, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total

A amostra do ponto de coleta 4 de sedimento apresentou a maior concentração de nitrogênio, como dito anteriormente esta mesma amostra apresentou uma das maiores porcentagem de matéria orgânica em comparação às demais amostras.

No caso de lançamentos de esgoto inadequados ao ambiente aquático, falta de oxigênio e formação de compostos tóxicos podem ocorrer, como a formação e acúmulo de nitratos, nitritos, ácidos orgânicos, sais, CO₂, CH₄, fenóis, algumas aminas e compostos amoniacais. Neste caso, apesar da porcentagem encontrada de matéria orgânica neste ponto ser maior que as demais, a influência da concentrações de nutriente não é muito relevante, pois a mesma não apresentou concentração muito elevadas. Deve-se,

também, salientar a possibilidade de remoção e suspensão de nutrientes dos sedimentos, devido ao aumento do fluxo de água ocasionado pelas chuvas, como dito anteriormente.

As determinação de nitrogênio total Kjeldahl, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total em sedimento são mostradas na tabela 7.

A matéria orgânica quando incorporada ao solo traz consigo alguns nutrientes, como nitrogênio e fósforo . Esses nutrientes são essenciais, sendo macronutrientes.

Observa-se uma correlação entre o teor de matéria orgânica, a concentração de carbono orgânico e a de nitrogênio no ponto 1. As amostras de solo neste ponto apresentaram os menores teores de matéria orgânica, concentrações de nitrogênio total Kjeldahl e carbono orgânico em relação às demais amostras de solo coletadas.

O valor das concentrações de fósforo nas amostras variou de 586,11 a 1060,9 mg/kg. A concentração de carbono orgânico total variou de 3317,39 a 50340,5 mg/kg; as amostras de solo no ponto 1 apresentaram a menor concentração de carbono orgânico total e as amostras no ponto 2 apresentaram a maior concentração. As amostras de solo no ponto 3 apresentaram a maior concentração de carbono inorgânico. As determinação de nitrogênio total Kjeldahl, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total em solo são mostradas na tabela 8.

Observa-se uma proporção entre a concentração de carbono orgânico e nitrogênio nas amostras de solo em todos os pontos de coleta.

TABELA 5- Determinação pH, teor de cinza, teor de matéria orgânica, Umidade em solo

Ponto de amostragem	Profundidade (cm)	pH	Teor de cinza(%)	Teor de MO ¹ (%)	U ² % (60-65 ⁰ C)	U ² % (100-110 ⁰ C)	U ² total %
1	0-10	4,73	97,21	2,79	26,31	0,17	26,47
	10-20	4,66	98,45	1,55	15,16	0,12	15,28
	20-30	4,33	97,90	2,08	19,00	0,40	19,39
2	0-10	5,89	92,65	7,35	30,55	0,43	30,98
	10-20	5,12	91,83	8,17	27,54	0,46	28,00
	20-30	5,07	91,87	8,13	31,92	0,50	32,42
3	0-10	7,41	90,62	9,38	32,15	0,41	32,56
	10-20	7,71	91,96	8,04	29,91	0,32	30,23
	20-30	7,71	93,44	6,56	31,03	0,25	31,28
4	0-10	5,26	93,52	6,48	27,45	0,47	27,92
	10-20	5,26	94,00	6,00	25,04	0,13	25,16
	20-30	5,46	95,27	4,73	21,28	0,04	21,32
5	0-10	3,94	93,54	6,46	22,41	0,25	22,66
	10-20	4,05	96,36	3,64	19,61	0,05	19,66
	20-30	4,05	96,83	3,17	18,25	0,31	18,56
6	0-10	5,11	90,16	9,84	27,18	0,77	27,95
	10-20	4,51	90,87	9,13	27,45	0,19	27,64
	20-30	4,41	96,07	3,93	25,12	0,14	25,26
7	0-10	4,72	88,87	11,13	26,96	0,34	27,30
	10-20	3,97	92,70	7,30	25,73	0,50	26,23
	20-30	3,95	91,37	8,63	25,24	0,43	25,66

¹matéria orgânica, ²umidade

TABELA 6- Determinação pH, teor de cinza, teor de matéria orgânica, Umidade em sedimento

Ponto de amostragem	pH	Teor de cinza (%)	Teor de MO ¹ (%)	U ² % (60-65 ⁰ C)	U ² % (100-110 ⁰ C)	U ² total %
1	6,99	97,01	2,99	19,64	0,11	19,75
2	6,02	95,66	4,34	21,67	0,51	22,18
3	7,30	96,12	3,88	32,20	0,42	32,62
4	6,21	93,96	6,04	33,69	0,38	34,07
5	6,21	93,26	6,74	38,54	0,27	38,81
6	6,94	94,95	5,05	14,14	0,13	14,27

¹matéria orgânica, ²umidade

TABELA 7- As determinação de nitrogênio, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total em sedimento

Ponto de amostragem	N ¹ (mg/kg)	P (mg/kg)	CO (mg/kg)	CI (mg/kg)	CT (mg/kg)
1	596,78	1330,60	5652,92	2751,66	8404,58
2	300,00	841,44	2781,02	186,13	2967,15
3	299,88	801,98	8065,97	97,46	8163,43
4	749,10	1172,70	21266,70	182,17	21448,87
5	449,28	709,85	3138,72	91,68	3230,40
6	449,64	1192,70	34768,57	80,44	34849,01

¹nitrogênio total Kjeldahl, ²fósforo, ³carbono orgânico, ⁴Carbono inorgânico e ⁵carbono total

TABELA 8- As determinação de nitrogênio, fósforo, carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total em solo

Ponto de amostragem	Profundidade (cm)	N (mg/kg)	P (mg/kg)	CO (mg/kg)	CI (mg/kg)	CT (mg/kg)
1	0-10	374,76	788,78	9033,12	35,69	9068,81
	10-20	224,60		4296,59	43,20	4339,79
	20-30	374,85		3317,39	46,98	3364,37
2	0-10	2400,00	952,33	50340,48	68,69	50409,17
	10-20	749,25		19771,10	54,58	19825,68
	20-30	149,82		8139,26	64,13	8203,39
3	0-10	1498,80	951,57	31533,59	861,59	32395,18
	10-20	449,73		14419,09	554,88	14973,97
	20-30	600,00		16947,77	1773,22	18720,99
4	0-10	1050,00	906,67	17186,75	52,07	17238,82
	10-20	599,40		9200,78	62,17	9262,95
	20-30	149,82		3909,87	49,15	3959,02
5	0-10	749,10	820,89	17692,90	39,98	17732,88
	10-20	1199,76		16534,71	103,82	16638,53
	20-30	1498,80		17316,89	67,66	17384,55
6	0-10	599,04	586,11	19981,27	81,80	20063,07
	10-20	149,88		7118,55	64,76	7183,31
	20-30	299,40		7054,38	67,82	7122,20
7	0-10	1796,05	1060,90	14184,62	67,30	14251,92
	10-20	900,00		8076,91	65,37	8142,28
	20-30	900,00		10975,81	47,13	11022,94

¹nitrogênio total Kjeldahl, ²fósforo, ³carbono orgânico, ⁴Carbono inorgânico e ⁵carbono total

1.3- Determinação dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva

Os valores mais elevados para a CTC das amostras de solo foram observados no ponto de amostragem 3 e as menores no ponto 1. Solos com uma $CTC < 5 \text{ cmol}_c/\text{kg}$ são considerados solos com uma baixa CTC.

As determinação dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva (cmol_c/kg) em solo são mostradas na tabela 9.

TABELA 9- As determinações dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva em solo

Ponto de amostragem	Profundidade (cm)	Cátions trocáveis (cmol_c/kg)	Acidez trocável (cmol_c/kg)	CTC efetiva (cmol_c/kg)
1	0-10	2,20	0,16	2,36
	10-20	1,32	0,24	1,56
	20-30	1,32	0,56	1,88
2	0-10	7,92	0,20	8,12
	10-20	4,40	0,62	5,02
	20-30	2,86	0,68	3,54
3	0-10	23,76	0,06	23,82
	10-20	17,16	0,08	17,24
	20-30	19,36	0,08	19,44
4	0-10	5,50	0,08	5,58
	10-20	4,40	0,10	4,50
	20-30	3,52	0,10	3,62
5	0-10	6,38	0,02	6,40
	10-20	4,40	0,10	4,50
	20-30	4,84	0,10	4,94
6	0-10	3,08	2,90	5,98
	10-20	2,86	2,28	5,14
	20-30	2,64	2,24	4,88
7	0-10	3,52	1,22	4,74
	10-20	2,20	3,52	5,72
	20-30	2,64	4,06	6,70

As amostras de solo apresentaram, na maioria dos casos, concentrações mais elevadas de CTC nas profundidades mais superficiais (0-10cm), acompanhando a mesma tendência para o teor de matéria orgânica, a concentração de carbono orgânico e nitrogênio. Pode-se assim afirmar que a CTC nestes pontos é fortemente influenciada pela matéria orgânica do meio. Já o ponto 7 não apresentou esta tendência, observando-se os resultados da análise granulométricas, pode-se ver que este ponto apresentou uma maior porcentagem de argila em relação aos demais pontos, verificando-se ainda uma relação entre CTC e % de argila de acordo com a profundidade. Pode-se assim afirmar que a CTC no ponto 7 é fortemente influenciada pela argila do meio.

As determinações dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva (cmolc/kg) em sedimento são mostradas na tabela 10.

TABELA 10- As determinação dos cátions trocáveis, acidez trocável e a CTC efetiva em sedimento

Ponto de amostragem	Cátions trocáveis (cmolc/kg)	Acidez trocável (cmolc/kg)	CTC efetiva (cmolc/kg)
1	18,92	0,06	18,96
2	9,90	0,04	9,94
3	7,48	0,06	7,54
4	12,32	0,12	12,44
5	2,86	0,06	2,92
6	10,56	0,08	10,64

Valores de CTC > 5cmol_c/Kg evidenciam uma alta capacidade de troca de cátions. Somente a amostra 5 não apresentou alta capacidade de troca de cátions. Os valores mais elevados para CTC nas amostras de sedimento ocorreram no ponto de amostragem 1, acompanhando os valores de metais.

1.4- Análises granulométricas

Na avaliação das características físicas e químicas dos sedimentos, devem ser considerados os grânulos de argila, silte e areia porque podem influenciar as condições ambientais.

A análise granulométrica dos solos revelou que a fração areia predominou nos pontos de 1 a 3, e a fração silte entre os pontos 4 a 7. Os sedimentos revelaram que a fração areia predominou na quase totalidade dos pontos.

As frações granulométricas mais importantes nas discussões sobre a contaminação dos sedimentos por substâncias químicas são argila e silte. Essas partículas, de menor tamanho, apresentam maior potencial de adsorção de metais. Solos erosivos e transportados da bacia de drenagem para dentro dos corpos d'água são importantes, uma vez que são vetores de partículas que reagem com os contaminantes existentes e mesmo transportados para o meio aquático. Os freqüentes processos erosivos, observados nos rios e as várias atividades das mineradoras podem aumentar significamente a carga de argila dos corpos de água.

Os resultados das determinações granulométricas nos solos e sedimentos dos ambientes em estudo são apresentados na tabela 11 e 12, respectivamente, e nas figuras 18 e 19.

TABELA 11- Análise granulométricas e classificação dos solos

Ponto de amostragem	Profundidade (cm)	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Pedregulho (%)	Agregado (%)	Classificação
1	0-10	2	32	60	2	4	areia
	10-20	8	34	52	4,5	1,5	areia -siltosa
	20-30	11	36	53	0	0	areia -siltosa
2	0-10	8,5	41,5	50	0	0	areia -siltosa
	10-20	11	41	48	0	0	areia -siltosa
	20-30	12	39	49	0	0	areia -siltosa
3	0-10	6	39	42	8	5	areia -siltosa
	10-20	13	49	38	0	0	silte -arenoso
	20-30	9	53	38	0	0	Silte- arenoso
4	0-10	10	50	40	0	0	silte -arenoso
	10-20	7	49	44	0	0	silte -arenoso
	20-30	10	46	44	0	0	silte -arenoso
5	0-10	17	69,5	13,5	0	0	silte
	10-20	20	67,5	12,5	0	0	silte
	20-30	22	61	17	0	0	silte
6	0-10	19	48,5	32,5	0	0	silte -arenoso
	10-20	21	46	33	0	0	silte -arenoso
	20-30	20	46	34	0	0	silte -arenoso
7	0-10	24	53	14	3	6	Silte-argiloso
	10-20	32	48	12	2	6	Silte-argiloso
	20-30	47	35	15	2	1	Silte-argiloso

TABELA 12- Análise granulométricas e classificação dos sedimentos.

Ponto de amostragem	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Pedregulho (%)	Agregado (%)	classificação
1	0	11,5	66,5	12	10	areia
2	2	9	70	13	6	areia
3	2,5	52,5	45	0	0	silte -arenosa
4	4	20	76	0	0	areia
5	6	22,5	42,5	11	18	areia -siltosa
6	4	64	24	1	7	silte

FIGURA 18- Porcentagem granulométricas das amostras de solo

FIGURA 19- Porcentagem granulométricas das amostras de sedimentos.

2- Análise dos compostos organoclorados.

2.1- Determinação do intervalo de linearidade dos compostos organoclorados

Foram feitas curvas analíticas para todos os compostos analisados e observou-se que todos apresentaram amplo intervalo de linearidade. Foram registradas curvas analíticas na faixa de concentração de 1µg/kg a 1000µg/kg, para verificar a resposta do ECD. Como ilustração, as curvas analíticas para os compostos organoclorados são apresentados na figuras 20 e 21.

FIGURA 20 – Curva analítica para o HCB e γ HCH

FIGURA 21 - Curva analítica para os congêneres 5, 50, 188, 200 dos PCBs.

Na tabela 13 apresentam-se os valores obtidos na curva de linearidade ($Y = BX + A$), onde Y é a área do pico, X a concentração ($\mu\text{g/kg}$).

TABELA 13- Valores obtidos na curva de linearidade ($Y = BX + A$) dos compostos organoclorados, B o coeficiente angular da reta, A o coeficiente linear e R coeficiente de correlação.

Organoclorados	A	B	R
HCB	-711,14391	850,87789	0,99941
γ HCH	3032,43995	590,67875	0,99964
PCB 5	3125,18142	180,85293	0,99907
PCB 50	5074,46477	177,11827	0,99743
PCB188	11976,91551	459,28689	0,99781
PCB 200	7896,62107	301,95651	0,99899

2.2- Avaliação da sensibilidade: limite de detecção e quantificação

A sensibilidade do ECD refere-se à relação entre o sinal obtido no aparelho e a concentração do composto analisado, sendo avaliada com

base nos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), calculados utilizando-se as equações 1 e 2 (pag.54), respectivamente. Na tabela 14 apresentam-se os resultados dos LOD e LOQ para os compostos organoclorados estudados.

TABELA 14 - Limite de detecção e quantificação para os organoclorados

Organoclorados	LOD ($\mu\text{g/kg}$)	LOQ($\mu\text{g/kg}$)
HCB	0,017	0,058
HCH	0,294	0,982
PCB-5	0,199	0,665
PCB-50	0,012	0,040
PCB-188	0,245	0,816
PCB-200	0,021	0,070

2.3- Tratamento estatístico dos dados ou avaliação do método

O intervalo de recuperação aceitável internacionalmente varia de 70 a 120%. Os valores de recuperação do método para os compostos organoclorados variaram de 85,91 a 94,19%.

O erro envolvido, bem como o desvio médio e o desvio padrão foram calculados com base nas concentrações de recuperação e estão apresentados na tabela 15. Cada valor representa a média de triplicata.

O desvio médio expressa a exatidão dos dados, isto é, o quanto o valor encontrado experimentalmente se aproxima do valor verdadeiro; enquanto o desvio padrão (coeficiente de variação) expressa a precisão de uma medida, o que corresponde à repetibilidade da mesma; que dependerá do método utilizado.

TABELA 15- Valores obtidos na recuperação dos compostos organoclorados usando padrões de concentração 1000, 500, 50 e 10 µg/kg.

C (µg/kg)	C. orgânicos	R ¹ (%)	S ² (µg/kg)	Smed ³ (µg/kg)	RSD ⁴ (%)	Erro total (%)
1000	HCB	96,57	0,25	0,18	0,26	0,52
	γHCH	83,67	0,81	0,62	0,97	1,95
	PCB5	95,83	1,76	1,36	1,84	3,69
	PCB50	92,58	0,24	0,18	0,25	0,51
	PCB188	98,57	1,00	0,69	1,02	2,04
	PCB200	87,03	1,06	0,78	1,27	2,55
500	HCB	90,27	0,12	0,09	0,13	0,26
	γHCH	79,93	1,15	0,89	1,44	2,90
	PCB5	89,33	0,81	0,58	0,90	1,82
	PCB50	89,89	0,40	0,30	0,44	0,88
	PCB188	99,20	0,20	0,13	0,20	0,40
	PCB200	93,87	0,23	0,18	0,25	0,49
50	HCB	83,63	0,91	0,67	1,09	2,19
	γHCH	82,94	1,20	0,87	1,45	2,91
	PCB5	97,30	1,19	0,90	1,20	2,41
	PCB50	102,82	0,98	0,75	0,95	1,91
	PCB188	89,91	1,37	1,02	1,52	3,02
	PCB200	90,93	0,42	0,33	0,47	0,94
10	HCB	89,52	0,95	0,63	1,06	2,13
	γHCH	97,10	1,57	1,21	1,62	3,24
	PCB5	76,33	1,44	1,10	1,89	3,80
	PCB50	91,46	0,48	0,37	0,52	1,05
	PCB188	84,86	1,06	0,79	1,25	2,51
	PCB200	89,56	0,95	0,73	2,13	1,06

¹média da recuperação do método, ²desvio padrão, ³desvio médio, ⁴desvio padrão relativo.

As metodologias para análise de traços apresentam variabilidade analítica em torno de 50% para concentrações em nível de partes por bilhão (ppb). Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o método pode ser considerado satisfatório, uma vez que todos apresentam recuperação dentro da faixa sugerida na literatura e aceitos internacionalmente, o desvio médio (0,09-1,36) e o desvio padrão (0,12-1,76) encontrados foram baixos e o erro total para todos os compostos foi inferior a 3,69%.

As médias de recuperação para os organoclorados avaliados são apresentados na tabela 16.

TABELA 16- Média das recuperações

Composto	Média das recuperações
HCB	90,00±5,29
γ HCH	85,91±7,63
PCB5	89,70±9,56
PCB50	94,19±5,86
PCB188	93,14±6,96
PCB200	90,35±2,85

Nas figuras 22, 23, 24 apresentam-se os cromatogramas dos padrões dos compostos organoclorados estudados: HCB, γ HCH, e os PCBs obtidos segundo as condições cromatográficas utilizadas neste trabalho.

As condições cromatográficas utilizadas foram satisfatórias, pois os cromatogramas obtidos para as soluções padrão apresentaram boa resolução, não se observaram mudanças significativas na linha de base, foram obtidos picos finos, bem separados e sem a presença de cauda.

FIGURA 22- Cromatograma do padrão HCB, com concentração de 1000 μ g/kg.

FIGURA 23- Cromatograma do padrão γ HCH, com concentração de $100 \mu\text{g/kg}$.

FIGURA 24- Cromatograma do padrão dos congêneres PCBs, com concentração de $100 \mu\text{g/kg}$.

2.4- Branco do método

Não foi identificado nenhum pico interferente proveniente dos solventes ou da fase sólida que podem coeluir com os compostos de interesse. A figura 25 mostra o cromatograma obtido através do branco

FIGURA 25- cromatograma obtido do branco

2.5- Quantificação das amostras

Na tabela 17 encontram-se os resultados de concentração($\mu\text{g}/\text{kg}$) dos compostos organoclorados nos sedimentos.

TABELA 17- Resultado da concentração($\mu\text{g}/\text{kg}$) dos compostos organoclorados em sedimento

Pontos de coleta	Compostos organoclorados					
	HCB	γHCH	PCB5	PCB50	PCB188	PCB200
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	0,65	0,99	ND	ND	ND	ND
3	0,83	ND	ND	ND	ND	ND
4	0,23	ND	ND	1,18	ND	ND
5	3,22	*	*	3,71	ND	ND
6	ND	ND	*	ND	ND	ND

ND= não detectado, *detectado porém não quantificado, valores acima do aceitável.

Os níveis de concentração dos pesticidas organoclorados HCB nas amostras de sedimento coletadas no PETAR variaram de 0 a $3,22\mu\text{g}/\text{kg}$ e de γHCH variaram de 0 a $0,99\mu\text{g}/\text{kg}$ em massa seca. Com relação à ocorrência dos compostos organoclorados nas amostras verificou-se que o

composto HCB predominou, sendo detectado em 66,7% das amostras de sedimento.

Os níveis de concentração de PCBs das amostras de sedimento coletadas no PETAR variaram de 0 a 3,71 μ g/kg. Com relação à ocorrência de PCBs, verificou-se que 33,3% das amostras de sedimento coletadas apresentaram concentrações dos congêneres estudados, enquanto que 8,3% delas apresentaram os congêneres PCB5 e PCB50. Na figura 26 lê-se a ocorrência de compostos organoclorados nas amostras de sedimento.

FIGURA 26- Ocorrência de compostos organoclorados nas amostras de sedimento.

Na tabela 18 apresentam-se a concentração de compostos organoclorados em μ g/kg de solo estabelecidos pela CETESB⁸⁶ para o estado de São Paulo e segundo a literatura⁸⁷ para sedimento.

TABELA 18 - Valores orientados para solo e sedimento

Composto organoclorados	CETESB	Literatura
	solo	sedimento
HCB	0,5	1,2
Lindano	1,25	190
PCBs	-	-

- não estabelecido

Na tabela 19 apresentam-se os resultados das concentrações($\mu\text{g/kg}$) dos compostos organoclorados no solo dos diferentes pontos de coleta e na figura 27, o cromatograma típico de uma das amostras.

TABELA 19- Concentração($\mu\text{g/kg}$) dos compostos organoclorados em solo

Pontos de coleta	Profundidade P(cm)	Compostos organoclorados					
		HCB	γ HCH	PCB5	PCB50	PCB188	PCB200
1	0-10	ND	*	ND	ND	1,86	ND
	10-20	3,26	ND	ND	ND	ND	ND
	20-30	2,47	ND	ND	ND	ND	ND
2	0-10	1,07	*	0,93	ND	ND	ND
	10-20	0,47	ND	ND	ND	ND	ND
	20-30	1,34	3,97	1,45	3,61	2,39	4,66
3	0-10	0,46	*	0,79	ND	ND	ND
	10-20	4,87	5,42	*	0,21	ND	ND
	20-30	0,31	ND	ND	ND	ND	ND
4	0-10	0,25	ND	ND	ND	ND	ND
	10-20	2,53	1,40	6,30	1,05	ND	ND
	20-30	3,85	1,97	3,07	ND	ND	ND
5	0-10	1,24	ND	11,66	0,34	ND	ND
	10-20	0,46	ND	1,58	1,74	ND	ND
	20-30	0,94	ND	1,74	ND	ND	ND
6	0-10	0,95	*	3,15	ND	ND	ND
	10-20	2,07	*	9,08	2,76	ND	ND
	20-30	0,45	ND	*	ND	ND	ND
7	0-10	0,47	*	ND	ND	ND	ND
	10-20	6,27	1,24	0,78	0,19	ND	ND
	20-30	0,33	ND	*	ND	ND	ND

ND= não detectado, *detectado porém não quantificado, Valores acima do recomendado pela CETESB

FIGURA 27- Cromatograma do ponto de coleta 3 à profundidade de 0-10cm, mostrando a presença de HCB.

Os níveis de concentração dos pesticidas organoclorados HCB nas amostras de solo, de acordo com a profundidade coletadas no PETAR, variaram de 0 a 6,27 μ g/kg e de 0 a 5,42 μ g/kg para γ HCH, em massa seca. Com relação à ocorrência dos pesticidas nas amostras, verificou-se que o composto HCB predominou, sendo detectado em 95,2% delas, como pode ser visto na figura 28.

FIGURA 28- Ocorrência de compostos organoclorados nas amostras de solo.

Os níveis de concentração de PCBs nas amostras de solo coletadas no PETAR variam de 0 a 11,66µg/kg. Com relação à ocorrência de PCBs nas amostras verificou-se que 61,9% das amostras de solo coletadas apresentaram concentrações dos congêneres estudados.

Os sedimentos agem como um substrato cromatográfico, no qual podem ocorrer inúmeros processos tais como; adsorção, fracionamento, eluição e dessorção dos poluentes orgânicos e inorgânicos. A quantidade de matéria orgânica presente no substrato é um fator predominante na determinação da ocorrência e da intensidade desses processos. Teoricamente, quanto maior o teor de matéria orgânica dos sedimentos, maior a tendência de adsorção dos contaminantes. Este fato pode ser comprovado ao compararmos os teores de matéria orgânica com os resíduos quantificados⁸⁸. Neste trabalho não se pôde perceber esta relação tanto para as amostras de sedimento como para as de solo, pois a porcentagens de matéria orgânica encontradas nestas amostras são relativamente baixas.

3-Análise de metais pseudo-totais e biodisponíveis:

Na tabela 20 apresenta-se a concentração de metais em mg/kg de solo estabelecidos pela CETESB⁸⁶ para o estado de São Paulo e segundo a literatura, seguindo as normas da Environmental Protection Agency (EPA)⁸⁹ para solo e sedimento.

Na tabela 21 apresenta-se o resultado da concentração(mg/kg) dos metais pseudo-totais no solo nos diferentes pontos de coleta e a tabela 22, o resultado da concentração(mg/kg) dos metais biodisponíveis no solo.

TABELA 20– Valores(mg/kg) recomendáveis para solo e sedimento

Metal	CETESB (solo)		literatura (sedimento)	
	Referência	Alerta	MPC ¹	NC ²
Alumínio	-	-	-	-
Cádmio	<0,5	3	30	1,1
Chumbo	17	100	4800	132
Cobre	35	60	73	36
Cromo	40	75	1720	116
Ferro	-	-	-	-
Manganês	-	-	-	-
Níquel	13	30	44	35
Zinco	60	300	620	145

- não estabelecido, ¹concentração máxima permissível, ²concentração negligenciável

Segundo a CETESB, os valores de referência de qualidade foram estabelecidos com base em análise de amostras ambientais para, de forma preventiva, efetuar a proteção da qualidade dos solos. Constituirão a base para a elaboração de um banco de dados de qualidade, ferramenta fundamental no gerenciamento destes bens a proteger. Foi estabelecido como valor de referência, um valor único, que representa a concentração normalmente encontrada no estado de São Paulo.

O valor de alerta estabelecido têm caráter preventivo, evitando que o solo em estudo, torne-se uma área contaminada, este valor representa um limite para metais em solo.

TABELA 21- Resultado da concentração(mg/kg) dos metais pseudo-totais no solo

Pontos de Coleta	P (cm)	Concentração (mg/kg)								
		Zn	Cu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cd	Pb	Al
1	0-10	61,95±5,26	33,31±1,15	16,65±1,16	169,87±10,02	9725,6±307,75	ND	ND	33,31±3,05	6294,25±437,26
	10-20	19,32±1,16	21,99±2,00	17,99±0,00	86,63±2,32	11394,71±529,77	ND	ND	13,99±0,00	7461,88±374,62
	20-30	30,66±1,15	6,00±0,00	33,32±3,05	79,98±2,00	14462,96±1029,35	<LQ	ND	17,33±1,16	12030,21±1174,95
2	0-10	359,86±0,12	24,66±1,16	33,32±2,30	443,83±31,57	25256,43±826,28	<LQ	ND	304,54±11,96	19052,43±453,44
	10-20	379,95±10	24,00±0,00	30,00±2,00	391,28±23,15	29862,57±1600,91	<LQ	ND	240,63±11,02	22076,92±2205,11
	20-30	79,28±4,14	24,65±1,15	35,31±1,16	453,04±40,98	34843,51±1303,05	<LQ	ND	51,30±4,15	24304,25±2021,80
3	0-10	117,31±9,85	45,33±4,17	35,99±0,01	1339,77±105,92	33793,95±2420,36	26,00±2,00	ND	83,99±4,01	26542,20±1044,98
	10-20	98,66±6,06	38,00±2,00	40,66±1,15	919,94±52,98	27464,73±2316,13	30,00±2,00	ND	56,66±3,06	28138,10±273,84
	20-30	115,92±2,00	40,64±1,14	34,64±2,29	1305,79±45,78	30180,89±2616,54	28,65±1,17	ND	75,95±1,96	26775,24±619,42
4	0-10	114,62±4,17	91,96±0,04	37,32±2,31	1252,82±49,82	40583,93±706,50	32,65±3,07	ND	27,99±0,01	28628,30±1716,53
	10-20	81,29±1,14	88,62±3,06	35,98±0,01	1292,63±94,16	38379,61±876,66	29,98±2,00	ND	23,99±0,01	25872,91±448,71
	20-30	77,94±2,00	86,60±1,16	33,31±3,05	1445,60±121,99	40037,47±2337,99	31,31±2,31	ND	25,98±0,00	28505,78±476,64
5	0-10	167,92±5,28	31,32±1,16	27,32±2,32	394,49±27,45	35650,98±3871,47	<LQ	ND	209,24±6,11	22856,19±713,44
	10-20	269,87±9,89	39,98±0,02	35,32±3,06	503,77±34,32	43914,12±4622,60	<LQ	ND	363,83±5,85	31892,00±2727,53
	20-30	423,28±5,67	53,33±3,05	41,33±1,15	567,93±45,26	46527,26±2347,44	<LQ	ND	475,27±35,98	38121,47±1319,10
6	0-10	18,66±1,16	12,00±0,01	40,65±1,17	41,98±2,00	17926,30±948,95	<LQ	ND	10,00±0,01	19825,30±437,61
	10-20	60,64±1,17	57,31±1,13	29,32±1,15	47,98±3,49	21390,21±701,38	ND	ND	13,99±0,01	26493,83±1577,92
	20-30	29,31±3,04	14,66±1,16	27,98±2,02	41,97±0,03	20718,42±1108,77	ND	ND	13,99±0,01	25342,14±1849,34
7	0-10	47,98±2,00	43,99±2,01	37,99±3,45	203,93±10,59	40386,34±3700,42	<LQ	ND	14,66±1,16	31949,20±2447,41
	10-20	61,32±1,14	55,32±3,03	67,98±3,45	209,28±1,11	36257,23±1340,94	<LQ	ND	28,66±1,16	35783,65±938,58
	20-30	39,32±1,15	24,66±1,16	65,98±4,01	87,31±9,26	42454,99±1733,77	<LQ	ND	25,33±1,16	51792,93±508,52

*Acima dos valores de alerta, *acima dos valores de referência, segundo a CETESB. ND= não detectado, LQ= não quantificado.

TABELA 22- Resultado da concentração(mg/kg) dos metais biodisponíveis no solo nos diferentes pontos de coleta

Pontos de Coleta	Profundidade (cm)	Concentração (mg/kg)								
		Zn	Cu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cd	Pb	Al
1	0-10	6,25±0,44	1,17±0,14	ND	25,49±1,16	191,55±4,00	ND	ND	14,82±0,28	1114,33±1,16
	10-20	3,74±0,24	0,75±0,25	ND	5,32±0,15	226,11±4,39	ND	ND	13,55±0,39	909,64±75,36
	20-30	3,41±0,30	0,75±0,25	ND	4,99±0,25	212,76±4,80	ND	ND	16,21±0,19	1080,65±76,00
2	0-10	63,93±5,33	2,82±0,39	ND	211,69±5,17	182,59±11,09	ND	ND	83,02±0,45	1673,14±102,51
	10-20	29,13±2,91	1,91±0,14	ND	68,25±3,85	222,2,8621±	ND	ND	70,41±0,88	1443,13±2,74
	20-30	9,74±0,92	1,41±0,14	ND	32,45±1,89	203,031,71±	ND	ND	35,78±0,60	1019,27±79,71
3	0-10	33,31±2,92	10,16±0,80	ND	602,07±46,10	409,71±4,59	3,25±0,25	ND	34,56±0,76	673,68±27,01
	10-20	17,40±0,41	8,49±0,24	ND	273,00±12,57	450,26±3,14	2,08±0,15	ND	29,30±0,27	815,62±26,74
	20-30	33,31±2,87	10,16±0,52	ND	470,45±7,67	468,78±1,29	2,75±0,00	ND	32,22±0,44	641,98±0,49
4	0-10	14,65±0,54	12,48±0,23	ND	213,08±7,58	367,05±9,62	2,08±0,15	ND	12,65±0,86	893,07±29,69
	10-20	8,99±0,44	9,66±0,38	ND	127,37±6,81	370,44±10,06	ND	ND	13,73±0,64	894,83±54,21
	20-30	4,56±0,34	5,22±0,04	ND	60,35±3,67	264,59±7,25	ND	ND	12,85±0,13	985,33±30,62
5	0-10	182,13±4,67	5,24±0,24	ND	232,86±4,07	287,75±4,50	ND	ND	151,02±0,86	345,93±26,80
	10-20	119,79±5,02	6,41±0,14	ND	136,44±7,42	267,86±5,56	ND	ND	161,47±0,26	875,99±2,55
	20-30	131,49±7,36	7,41±0,14	ND	130,66±1,16	286,30±17,56	ND	ND	171,02±0,25	689,13±48,65
6	0-10	3,83±0,13	1,00±0,00	ND	3,83±0,28	503,25±6,34	ND	ND	9,32±0,74	1097,17±26,12
	10-20	3,75±0,25	0,75±0,00	ND	3,33±0,29	378,92±3,11	ND	ND	8,33±0,30	1051,82±71,21
	20-30	2,25±0,01	1,00±0,00	ND	2,91±0,14	269,61±2,57	ND	ND	7,99±0,65	1004,30±50,96
7	0-10	8,14±0,59	1,99±0,01	ND	42,53±2,87	128,78±2,10	ND	ND	4,07±0,36	532,50±26,12
	10-20	2,56±0,17	1,24±0,25	ND	12,22±0,50	57,82±2,00	ND	ND	2,40±0,18	653,07±49,17
	20-30	2,58±0,15	1,25±0,00	ND	8,73±0,03	63,21±2,79	ND	ND	2,41±0,14	1003,07±28,84

*Acima dos valores de alerta, *acima dos valores de referência, segundo a CETESB. ND= não detectado.

Para o alumínio pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 51792,93 mg/kg e mínima de 6294,25 mg/kg; o ponto de coleta 1 apresentou as menores concentrações e o ponto 7 as maiores. Já para o metal biodisponível, foi observada a concentração máxima de 1673,14 mg/kg e mínima de 345,93 mg/kg; o ponto de coleta 5 apresentou as menores concentrações e o ponto 2 as maiores.

Para o ferro pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 46527,26 mg/kg e mínima de 9725,6 mg/kg; o ponto de coleta 1 apresentou as menores concentrações e o ponto 4, 5 e 7 as maiores. Já para o metal biodisponível, foi observada a concentração máxima de 1673,14 mg/kg e mínima de 345,93 mg/kg, o ponto de coleta 7 apresentou as menores concentrações e o ponto 3 as maiores.

Embora as concentrações de alumínio e ferro sejam relativamente elevadas, quando comparadas com as de outros metais analisados neste trabalho, não se as pode relaciona diretamente a uma possível poluição, uma vez que não existem valores referenciais. É bastante provável que a contribuição natural do alumínio seja em função do tipo de solo predominante da região em território paulista, qual seja Latossolo Vermelho-Amarelo, bastante rico em Al, como também são altos os teores de óxido de ferro. As características desse solo poderiam explicar em parte os altos níveis encontrados de alumínio e ferro.

Para o manganês pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 1445,60 mg/kg e mínima de 41,97 mg/kg; o ponto de coleta 6 apresentou as menores concentrações e o ponto 3 e 4 as maiores. Já para o metal biodisponível, foi observada a concentração

máxima de 602,07 mg/kg e mínima de 2,91 mg/kg; o ponto de coleta 6 apresentou as menores concentrações e o ponto 3 as maiores.

Para o cádmio, não foi detectado nenhuma concentração pseudo-total, nem tampouco biodisponível.

Para o cromo pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 65,98 mg/kg e mínima de 16,65 mg/kg; o ponto de coleta 1 apresentou as menores concentrações e o ponto 7 as maiores. Já para o metal biodisponível não foi detectado nenhuma concentração. Foram encontrados concentrações de cromo pseudo-total acima do valores de referência, mas isso não indica que este local esteja impactado por este metal, pois não encontramos valores acima do valor de alerta.

Para o níquel pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 32,65 mg/kg e mínima de 26,00 mg/kg. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 3,25 mg/kg e mínima de 2,08 mg/kg; somente os pontos 3 e 4 apresentaram concentrações de Ni tanto pseudo-total, como também biodisponível. Foram encontrados concentrações de níquel acima do valores de alerta recomendados pela CETESB, estes valores estão próximos do valor ditos como alerta.

Para o cobre pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 91,96 mg/kg e mínima de 6,00 mg/kg; o ponto de coleta 1 apresentou as menores concentrações e o ponto 4 as maiores. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 10,16 mg/kg e mínima de 0,75 mg/kg; o ponto de coleta 1 apresentou as menores concentrações e o ponto 3 e 4 as maiores. Foram encontrados

concentrações de cobre pseudo-total acima dos valores de referência e o ponto 4 apresentou concentrações acima dos valores de alerta nas 3 profundidades trabalhadas.

Para o zinco pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 423,28 mg/kg e mínima de 18,66 mg/kg; o ponto de coleta 1 e 6 apresentou as menores concentrações e o ponto 2 e 5 as maiores. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 10,16 mg/kg e mínima de 0,75 mg/kg; o ponto de coleta 6 apresentou as menores concentrações e o ponto 5 as maiores. Foram encontrados concentrações de zinco pseudo-total acima dos valores de referência e o pontos 2 e 5 apresentaram concentrações acima dos valores de alerta, como também apresentou concentrações biodisponíveis acima do valor de referência nos pontos 2 e 5.

Para o chumbo pseudo-total nas amostras de solo foi observada a concentração máxima de 475,27 mg/kg e mínima de 10,00 mg/kg; o ponto de coleta 6 apresentou as menores concentrações e o ponto 5 as maiores. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 171,02 mg/kg e mínima de 2,41 mg/kg; o ponto de coleta 7 apresentou as menores concentrações e o ponto 5 as maiores. Foram encontrados concentrações de chumbo pseudo-total acima dos valores de referência e o pontos 2,5 apresentaram concentrações acima dos valores de alerta, como também apresentou concentrações biodisponíveis acima do valor de referência e o ponto 5 acima do de alerta.

Observa-se que as concentrações de Ni, Cu, Zn e Pb pseudo-totais e Zn e Pb biodisponível estão acima dos valores recomendados pela CETESB⁸⁶.

Malavolta²¹ afirma que a disponibilidade de chumbo no solo é influenciada por alguns fatores, tais como, textura do solo e conteúdo matéria orgânica, uma vez que o chumbo tende a fixar-se mais no solo argiloso e na matéria orgânica do solo.

O carreamento de partículas de solo e sua deposição nos corpos d'água pode aumentar a turbidez da água e o assoreamento da calha, alterando a concentração de íons e a condutividade elétrica, repercutindo de forma significativa no teor de oxigênio dissolvido, e no pH da água.

Nos solos, principalmente quando o solo são ricos em matéria orgânica e com pH maior que 7, os metais pesados podem ser retidos por diferentes mecanismos, reduzindo a lixiviação dos mesmos e a conseqüente entrada nos corpos d'água. Nesses ambientes, reduzem a fertilidade e o desenvolvimento das plantas^{90,91}.

Nas figuras 29 a 36 apresentam-se os gráficos das concentrações em mg/kg dos metais pseudo-totais das amostras de solo em diferentes profundidades e nas figuras 37 a 43 os gráficos das concentrações em mg/kg de metais biodisponíveis.

FIGURA 29 a 36- Gráficos das concentrações em mg/kg de zinco, cobre, cromo, manganês, ferro, níquel, chumbo e alumínio pseudo-totais das amostras de solo em diferentes profundidades.

FIGURA 37 a 43
cromo, manganê
amostras de solo

g/kg de zinco, cobre,
o biodisponível das

TABELA 23- Resultado da concentração(mg/kg) dos metais pseudo-totais no sedimento nos diferentes pontos de coleta

Pontos de Coleta	Concentração (mg/kg)								
	Zn	Cu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cd	Pb	Al
1	5497,36±434,22	103,95±2,04	63,97±3,98	2785,36±10,77	53841,28±3053,16	41,31±2,30	10,00±0,00	7569,78±439,72	7989,67±747,04
2	1412,29±63,91	133,23±3,00	37,30±2,28	1205,80±120,79	48231,18±1092,34	31,98±1,98	2,00±0,00	1823,94±128,12	14089,86±459,16
3	416,50±15,29	26,66±1,16	29,32±2,32	449,16±30,44	23590,93±2168,38	<LQ	ND	205,25±8,26	13787,80±76,04
4	1032,65±23,50	95,27±7,60	42,64±1,13	421,05±37,40	33777,58±2835,75	27,32±2,31	ND	117,25±3,03	25723,07±1361,15
5	329,96±0,08	109,32±3,05	30,00±2,00	1159,86±72,35	54725,42±4905,37	28,00±1,99	ND	115,98±5,28	25223,30±1170,23
6	639,83±9,74	47,99±2,00	34,66±1,16	731,15±50,97	32324,97±2537,12	24,66±1,14	ND	635,82±45,59	18261,73±1172,41

*Acima da concentração máxima permissível, *acima da concentração negligenciável, segundo a literatura. ND= não detectado, LQ= não quantificado.

TABELA 24- Resultado da concentração(mg/kg) dos metais biodisponíveis no sedimento nos diferentes pontos de coleta

Pontos de Coleta	Concentração (mg/kg)								
	Zn	Cu	Cr	Mn	Fe	Ni	Cd	Pb	Al
1	5247,27±451,71	9,49±0,25	ND	355,64±9,36	478,91±16,01	ND	4,50±0,00	5280,57±118,87	926,99±81,98
2	802,47±21,24	7,07±0,82	ND	205,41±19,19	863,92±15,61	1,83±0,15	1,25±0,00	556,31±6,30	641,12±2,29
3	179,55±7,49	5,24±0,02	ND	286,02±27,11	537,89±22,97	ND	ND	100,92±1,25	501,26±1,95
4	69,05±4,00	17,47±0,21	ND	301,12±9,77	2587,18±82,27	3,08±0,30	ND	42,59±0,39	1033,94±14,19
5	14,91±0,29	3,50±0,25	ND	178,28±18,79	559,01±18,74	ND	ND	21,66±0,88	726,46±63,51
6	515,75±15,71	14,72±1,11	ND	623,88±12,93	826,83±7,04	4,41±0,38	ND	370,98±5,56	752,05±56,59

*Acima da concentração máxima permissível, *acima da concentração negligenciável, segundo a literatura. ND= não detectado

A tabela 23 mostra o resultado da concentração(mg/kg) dos metais pseudo-totais no sedimento e a tabela 24, o resultado da concentração(mg/kg) dos metais biodisponíveis no sedimento.

Para o alumínio pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 25723,07 mg/kg e mínima de 7989,67 mg/kg; o ponto de coleta 1 apresentou a menor concentração e o ponto 4 a maior. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 1033,94 mg/kg e mínima de 501,26 mg/kg; o ponto de coleta 3 apresentou a menor concentração e o ponto 4 as maiores.

Para o ferro pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 54725,42 mg/kg e mínima de 23590,93 mg/kg; o ponto de coleta 3 apresentou a menor concentração e o ponto 5 a maior. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 2587,18 mg/kg e mínima de 478,91 mg/kg; o ponto de coleta 1 apresentou a menor concentração e o ponto 4 a maior.

Como dito anteriormente, embora as concentrações de alumínio e ferro sejam relativamente elevada, quando comparadas com as de outros metais analisados nesse trabalho, não se pode relaciona-las diretamente a uma possível poluição, uma vez que não existem valores referenciais.

Para o manganês pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 2785,36 mg/kg e mínima de 421,05 mg/kg; o ponto de coleta 4 apresentou a menor concentração e o ponto 1 a maior. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 623,88 mg/kg e mínima de 178,28 mg/kg; o ponto de coleta 5 apresentou as menores concentração e o ponto 6 a maior.

Para o cádmio, foi detectado somente nos pontos 1 e 2, tanto para concentração pseudo-total, como biodisponível. Os valores das concentrações estão acima do valor negligenciável.

Para o cromo pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 63,97 mg/kg e mínima de 29,32 mg/kg; o ponto de coleta 3 apresentou a menor concentração e o ponto 1 a maior. Já para o metal biodisponível não foi detectado nenhuma concentração.

Para o níquel pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 41,31 mg/kg e mínima de 24,63 mg/kg; o ponto de coleta 6 apresentou a menor concentração e o ponto 1 a maior. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 4,41 mg/kg e mínima de 1,83 mg/kg; o ponto de coleta 2 apresentou a menor concentração e o ponto 6 a maior. Foram encontrados concentrações de níquel acima do valores de concentração negligenciável no ponto 1.

Para o cobre pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 133,23 mg/kg e mínima de 26,66 mg/kg; o ponto de coleta 3 apresentou a menor concentração e o ponto 2 a maior. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 17,47 mg/kg e mínima de 3,50 mg/kg; o ponto de coleta 5 apresentou a menor concentração e o ponto 4 a maior. Foram encontrados concentrações de cobre pseudo-total acima dos valores máximos permissíveis nos pontos 1, 2, 4 e 5.

Para o zinco pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 5497,36 mg/kg e mínima de 329,96 mg/kg; o ponto de coleta 5 apresentou a menor concentração e o ponto 1 a maior. Já para o

metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 5247,27 mg/kg e mínima de 14,91 mg/kg; o ponto de coleta 5 apresentou a menor concentração e o ponto 1 a maior. Foram encontrados concentrações de zinco pseudo-total nos pontos 1, 2, 4 e 6 acima dos valores máximos permissíveis, como também nos pontos 1 e 2 para as concentrações biodisponíveis.

Para o chumbo pseudo-total nas amostras de sedimento foi observada a concentração máxima de 7569,78 mg/kg e mínima de 115,98 mg/kg; o ponto de coleta 5 apresentou a menor concentração e o ponto 1 a maior. Já para o metal biodisponível foi observada a concentração máxima de 5280,57 mg/kg e mínima de 21,66 mg/kg; o ponto de coleta 5 apresentou a menor concentração e o ponto 1 as maiores. Foram encontrados concentrações de chumbo pseudo-total e biodisponível no ponto 1 acima do valor máximo permitido; o ponto 2 e 6 apresentaram concentrações pseudo-total e biodisponível bem maior que o valor da concentração negligenciável.

Observa-se que foram encontradas concentrações de Cu, Zn e Pb pseudo-totais e Zn e Pb biodisponíveis acima do valor máximo permitido. Os pontos 1 e 2 apresentaram as maiores concentrações destes metais. No ponto 1 foi observada uma concentração de Zn, Pb, Cu pseudo-total de aproximadamente 38, 57 e 3 vezes, respectivamente, maiores que os valores negligenciáveis, ou seja, valores normalmente encontrados. Já para as concentrações biodisponíveis foram encontrados valores 36 e 40 vezes maiores para Zn e Pb, respectivamente. No ponto 2 foi observada uma concentração de Zn, Pb pseudo-total 10 e 14 vezes, respectivamente, maiores que os valores negligenciáveis. Já para as concentrações

biodisponíveis foram encontrados valores 6 e 4 vezes maiores para Zn e Pb, respectivamente.

Deve-se lembrar que o chumbo é um metal que está ligado a poluição e toxicidade, por ser bioacumulativo e não ter função biológica, tanto para as plantas como para os seres humanos. O cobre e o zinco são considerados elementos biologicamente essenciais, mas em baixas concentrações, podendo causar danos à saúde se ingeridos em alta concentração.

A ação química dos metais pesados tem despertado grande interesse ambiental. Isso deve-se, em parte, ao fato de não possuírem caráter de biodegradação, o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meio de condução, podendo-se acumular na biota aquática em níveis significativamente elevados.

Os metais podem ser acumulados nos sedimentos de lagos e rios, entretanto, mudanças nas condições ambientais podem afetar sua biodisponibilidade.

Uma vez sedimentados esses metais podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, através das reações de oxirredução, processo de re-suspensão de origem física (correntes e ondas), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação).

O PETAR foi sempre foco de interesse da indústria mineradora, pois a região do Vale do Ribeira, província mineral de igual nome (jazidas Panelas, Perau, Rochas, Canoas e Furnas), comporta depósito de cobre, chumbo e zinco cujas atividades de mineração, durante anos, geraram a contaminação

da biota^{3,92-94}. Isso se deve ao fato da grande concentração de chumbo, zinco

A mina de Furnas, localizada dentro do PETAR, possui mineralização associada a epicalcário dolomítico com intercalação de filitos por vezes grafitosos, com biotita e/ ou clorita e quartzo³.

As amostras de sedimento coletadas no rio Furnas (ponto1) e no rio Betari (ponto2), logo após o rio Furnas, mostraram-se fortemente influenciados pelos materiais de rejeito da mina de Furnas, este comportamento pode ser atribuído ao carreamento (lixiviados) de rejeitos de chumbo, zinco e cobre, deixados a céu aberto próximo a mina abandonada, ao longo do percurso do rio. Contudo, a mina de Furnas desativada influencia nas concentrações de chumbo, zinco e cobre ao longo do Rio Betari, que desagua no rio Ribeira de Iguape. Estas concentrações vão decrescendo até se desembocar no mar, ou seja, são sedimentados ao longo do percurso³.

Os sedimentos encontram-se altamente contaminados em alguns locais. Essas fontes, no momento, encontram-se controladas parcialmente, graças às condições atuais, como o pH, que se encontra entre 6,02 e 7,30, impedindo a solubilização destes metais para a água.

Nas figuras 44 a 52 apresentam-se os gráficos das concentrações em mg/kg de metais pseudo-totais das amostras de sedimento e as figuras 53 a 60 os gráficos das concentrações em mg/kg de metais biodisponíveis.

FIGURAS 44 a 52- Gráficos das concentrações em mg/kg de zinco, cobre, cromo, manganês, ferro, níquel, chumbo e alumínio pseudo-totais das amostras de sedimento.

FIGURA 52 a 60- Gráficos das concentrações em mg/kg de zinco, cobre, cromo, manganês, ferro, níquel, chumbo e alumínio biodisponível das amostras de sedimento.

Os valores das concentrações de metais biodisponíveis (mg/kg) em sedimento são proporcionais à CTC (cmolc/kg) encontradas para estas mesmas amostras. A figura 61 e 62 mostra a relação entre a CTC e a concentração biodisponível de cada metal, e CTC e a soma de todas as concentrações biodisponíveis, respectivamente.

FIGURA 61- Gráfico da relação entre as concentrações dos metais biodisponíveis (mg/kg) e a CTC (cmolc/kg).

FIGURA 62- Gráfico da relação entre a soma das concentrações dos metais biodisponíveis (mg/kg) e a CTC (cmol_c/kg).

Os sedimentos são constituídos de substratos geoquímicos, dos quais os mais importantes são aqueles que têm a capacidade de reter e concentrar elementos traço. Esses substratos geoquímicos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica. O ponto 1 contém concentrações altíssimas de metais e como visto anteriormente este mesmo ponto apresentou uma alta CTC em comparação aos demais pontos de coleta.

VI- CONCLUSÕES

A metodologia utilizada para determinação de traços para os organoclorados mostrou-se satisfatória com porcentagem de recuperação e desvio padrão e desvio padrão relativo na faixa aceita analiticamente.

Pelos resultados encontrados não se verificou proporcionalidade entre a quantidade de matéria orgânica e a presença dos resíduos organoclorados.

Foram encontrados valores de organoclorados acima do estabelecido para as amostras de solo e de sedimento. Todos esses valores indicam índice de contaminação pelos compostos organoclorados, entretanto os resultados obtidos não possibilitam conclusões definitivas a respeito da área estudada. Estudos detalhados a respeito das interações, como transporte e fluxo dos organoclorados desse ambiente, deveriam ser propostos.

Os sedimentos e solo não apresentaram elevada concentração de nutrientes, talvez como um reflexo das características geológicas, do estado de conservação do local e ao aumento do fluxo de água ocasionado pelas chuvas.

A vegetação parece ser o principal contribuinte nas formas de nitrogênio e fósforo, mas a ação humana, despejo de esgoto e criação de animais, pode ter influenciado a concentração desses componentes no curso do rio, principalmente no Bairro da Serra.

As concentrações de nitrogênio e fósforo, bem como as de carbono orgânico no sedimento apresentaram oscilações que não permitiram identificar nenhuma tendência.

Tomando por base os valores das concentrações médias para metais recomendadas para o estado de São Paulo, segundo a CETESB, podemos afirmar que o solo do PETAR comporta concentrações altas de cobre, chumbo e zinco.

Os sedimentos coletados mostraram-se importantes compartimentos acumuladores de chumbo, zinco e cobre. As condições ambientais favorecem a ocorrência de formas precipitadas associadas ao sedimento. Dessa forma, o rio Betari funciona como transportador de íons para o rio Ribeira de Iguape.

A presença de rejeitos de mineração na sub-bacia do rio Furnas foi responsável pelos valores elevados de zinco, cobre e chumbo, observados no estudo, principalmente no ponto 1 (rio Furnas).

Outras minas abandonadas no local podem apresentar rejeitos expostos, como em Furnas, o que pode justificar as oscilações nas concentrações de metais em sedimento ao longo do rio Betari.

Embora a exploração de chumbo tenha terminado, os efeitos ambientais dessa atividade continuam presentes, via descarga dos efluentes e rochas com alto conteúdo de metais pesados.

VI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE. **Secretaria do Meio Ambiente. Projeto PETAR - Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira.** São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente, 1991. (Relatório Técnico)
2. KARMANN, I.; FERRARI, J. A. 2000. Castre e cavernas do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR), sul do estado de São Paulo. In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; QUEIROZ, E.T.; WINGE, M.; BERBERT-BORN, M., eds. **Sítios e Pateontológicos do Brasil.** São Paulo, 2000. Disponível em :<<http://www.unb.br/ig/sigep/sitio143/sitio043.htm>>. Acesso em: 26 nov. 2003
3. MORAES, ROBERTO PADULA DE. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguapé, São Paulo, Brasil.** Campinas, 1997. 94p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
4. MELCHER, GERALDO CONRADO. **Contribuição ao conhecimento do distrito mineral do Ribeira de Iguapé, Estado de São Paulo e Paraná.** São Paulo, 1968. 122p. Dissertação (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
5. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Avaliação da Qualidade Ambiental do Rio Ribeira do Iguape - Considerações Preliminares.** São Paulo, CETESB, 1991. (Relatório Técnico).
6. MANAHAN, S. E. **Fundamentos of Environmental Chemistry.** Boca Raton, Lewis, 1993. p.515.
7. LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M. O. O. Physico-chemical characterization of humic acid extracted from vermicomposting obtained by animal manure. **Ciência e Cultura, Brazilian association for the advance of Science- SBPC.** v.49, n.2, p.117-120, 1997.
8. SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York, Oxford University Press, 1985. 277p.
9. REZENDE, MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA. **A importância ambiental das substâncias húmicas.** São Carlos, 1999. 152p. Dissertação (livre docência) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
10. PENDIAS, A.K. **Trace elements in soil and plants.** Boca Raton, CRC, 1985. 315p.
11. HOROWITZ A. **A primer on sediment- trace element chemistry.** 2.ed., Chelsea, Lewis Publishers, 1991. 136p.

12. JONES B.; BOWSER, C. The mineralogy and related chemistry of lake sediments. In LERMAN, A., ed. **Lakes: Chemistry, Geology, Physics**. New York, Springer-Verag, 1978. 179p.
13. MOZETO, ANTÔNIO APARECIDO. **Manejo da qualidade da água e da dinâmica do sedimento e do particulado da represa do Guarapiranga e do rio Grande, RMSP**. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 1996. (Projeto RHAE, processo nº 610419/95-1)
14. AIROLDI, FLAVIA PEREIRA DA SILVA. **Determinação de Pentaclorofenol e Hexaclorobenzeno em solo contaminado por resíduos industriais**. São Carlos, 1997. 70p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
15. FIFILD, F.W.; HAINES, P. J. **Environmental Analytical Chemistry**. London, Blackie Academic & Professional, 1995. 424p.
16. WANG, X. Q., THIBODEAUX, L. J., VALRAJ, K. T. Efficiency of capping bed sediments in situ. 1- Laboratory-escale experiments on diffusion-adsorption in the capping layer. **Enviromental science Technology**, v.25, p.1578- 1584, 1991.
17. QUEIROZ, MARIA EUGÊNIA COSTA. **Comportamento de herbicidas em solos brasileiros**. São Carlos, 1996. 135p. Tese(Doutorado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
18. BENEDITO FILHO, ANTÔNIO. **Influência do vermicomposto na sorção de Atrazina, associado ao cultivo de milho**. São Carlos, 1999. 108p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
19. SCHINITZER, M.; KHAN, S.U. **Soil Organic Matter**. New York, Elsevier, 1978. 319p.
20. ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soil**. Glasgow, Blackie Academic and Professional, 1995. 368p.
21. MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo, Produquímica, 1994. 153p.
22. SCORZELLI, ISABELA BERNSTEIN. **Remoção de cádmio e zinco de soluções muito diluídas por flotação iônica**. Rio de Janeiro, 1999. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica.

-
23. JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, BELLATO, C.R.; ALVARES, V.H. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo-amarelo húmico. **Química Nova**, v.23, n.1, p.11, 2000.
24. SILVA, MARIA RAIMUNDA CHAGAS. **Estudo de sedimentos da bacia hidrográfica do moji-guaçu, em ênfase na determinação de metais**. São Carlos, 2002. 98p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
25. BURBA, P.; ROCHA, J.C.; SHULTE, A. A chelating designed for multielement preconcentration in flow systems. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.346, p.414-419, 1993.
26. BURBA, P.; ROCHA, J.C.; KLOCKOW, D. Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: investigations by means of an ion exchange- based flow procedure. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. v.349, p.800-807, 1994.
27. SEIN Jr., L.T.; VARNUM, J. M.; JARNSEN, S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer. **Environmental Science and Technology**, v.33, p.546-552, 1999.
28. AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduos siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, p.9-16, 1997.
29. HESSE, P.B. **A Textbook of soil chemistry Analysis**. New York, Chemical Publishing, 1972. p.88-105.
30. MALAVOLTA, E. **Manual de Química Agrícola**. São Paulo, Agronômica Ceres, 1976. v.1
31. VAN RAIJ, B. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba, Instituto de Potássio & Fósforo, 1981. 142p.
32. LANDGRAF, MARIA DIVA. **Caracterização Físico-Química e Estudo Adsorção/ Dessorção do herbicida Metribuzin em Ácido Húmico extraído de turfa e vermicomposto**. São Carlos, 1996. 77p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
33. VAN RAIJ, B. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas, Instituto Agronômico, Fundação IAC, 1996. (Boletim Técnico nº 100)
-

-
34. DEL GRANDE, MARCELO. **Determinação de compostos organoclorados, pentaclorofenol, hexaclorobenzeno e bifenilas policloradas em água, sedimento e peixes da bacia do rio Piracicaba/SP.** São Carlos, 2001. 107p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
35. CLOSON, J.G.; OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology.** New York, Wiley, 1979. v.5.
36. SMITH A. G. Chlorinated Hydrocarbon Inseticides. In: HAYER W. J.; LAWS, E. R, eds. **Handbook of pesticide toxicology.** San Diego, Academic Press, 1991. v.2
37. CORNELL, D.W.; MILLER G.J. **Chemistry and Ecotoxcology of Pollution.** New York, John Willey, 1984. 123p.
38. OLIVEIRA, ROSALIA MARIA DE. **Estudo da contaminação do solo e pasto causada por hexaclorociclohexano (HCH) na cidade dos Meninos em Duque de Caxias, RJ.** Rio de Janeiro, 1994. 136p. Dissertação (Mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz.
39. **THE AGROCHEMICALS Handbook.** 2.ed. Nottingham, The Royal Society of chemistry, 1987. p.227.
40. ZUIN, VÂNIA GOMES. **Determinação de pentaclorofenol e hexaclorobenzeno em águas naturais de subsuperfície de áreas afetadas por resíduos de organoclorados.** São Carlos, 1997. 66p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
41. MELO, S.I.; AZEVEDO, L.J. **Microbiologia Ambiental.** Jaguariúna, Embrapa/CNPMA, 1997. 198p.
42. EGANHOUSE, P.R. Sources and magnitude of bias associated with determination of polychlorinated in environmental sample. **Analytical Chemistry**, v.63, p.2130-2137, 1997.
43. SCHIMIDT, H.; SCHULTZ, G. Synthesis of PCBs. **Analytical Chemistry**. v.207, p.338, 1981.
44. DEVOOGT, P.; BRINKMAN U.A. TH. Production, properties and usage of Polychlorinated Buiphenyls. In: KIMBROUGH, R. D., JENSEN, A.A., eds. **Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products.** New York, Elsevier Science Publishers, 1989. p3-45.
45. WABEKE, R. **Polichlorinated Biphenyl (PCB) Toxity.** Atlanta, GA, 1990. p.2-9

-
46. WAID, S.J. **PCBs and the environment**. Flórida, CRC, 1987. v.2.
47. SANTOS, ADEMIR DOS. **Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas- Américo Brasiliense- SP**. São Carlos, 1999. 147p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
48. KIMBROUGH D.E, COHEN Y., WINER A.M., CREELMAN L., MABUNI C. **A critical assessment of chromium in the environment**. Critical Reviews in Environmental Science Tecnology, **v.29, n.1, p.1-46, 1999**.
49. RICHARD, F. C. AND BOURD, A.C.M. Aqueous beochemistry of chromium: a review. **Water. Research** v.25, n.7, p.807-816, 1991.
50. MUKHERJEE, A.B. Chromium in the environment of Finland. **Science of the Total Environment**, v.217; p.9-19, 1998.
51. BRYAN, G.W. AND LANGSTON, W.J. **Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals im sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review**. Environmental Pollution, **v.76, p.89-131, 1992**.
52. MANCE, G., BROWN, V.M., YATES, J. Proposed environmental quality standards for list II substances in water. **Copper. Medmenhan, Water Research Centre, 1984. (Technical Report TR210)**
53. MOORE, J.W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy Metals in Natural Waters Applied Monitoring and Impact Assessment**. New York, Springer-Verlag, 1984. 268p.
54. OSSANAI, J. Efeitos dos metais pesados na saúde. In: SEMINÁRIO SOBRE POLUIÇÃO POR METAIS PESADOS. **Trabalhos Técnicos**. Brasília, Secretaria Especial do Meio Ambiente, Secretaria Adjunta de Ciência e Tecnologia, 1980. p.113-115
55. SAUVE, S., McBRIDE, M.B., HENDERSHOT, W.H. **Speciation of lead in contaminated soil**. Enviromental Pollution, **v.98, n.2, p.149-155, 1997**.
56. SADIQ, M. Toxic metal chemistry in marine enviroments. **New York, Marcel Dekker, 1992. 389p**
57. FORSYTH, D.S., DABEKA, R.W., CLEROUX, C. **Organic and total lead in selected fresh and canned seafood products**. Food Additives and Contaminants, **v.8, n.4, p.477-484, 1991**.
58. HESSE, P.R. **A textbook of soil chemical Analysis**. New York, Chemical Publishing, 1972. p.407
-

-
59. PENDIAS, A.K.; PENDIAS, H. **Trace Elements in soils and plants**. Boca Raton, CRC, 1985. p.154-164.
60. VAN RAIJ, B.; QUAGGIO, J.A.; CANTARELA, FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise Química de Solo para fins de fertilidade**. Campinas, Fundação Cargil, 1987. 170p.
61. HAUGEN, E.J.; WANIA, F.; RITTER, N. Hexachlorocyclohexanes in air in Southern Norway. Temporal variation, source allocation and temperature dependence. **Environmental Science and Technology**, v.32, p.217-224, 1998.
62. BALINOVA, A.M.; BALINOV, I. Determination of herbicide residues in soil in the presence of persistent organochlorine insecticides. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.339, p.402-412, 1991.
63. BERNAL, J.L.; NOZAL, M.J.L.; JIMÉNEZ, J.J.J. Use of a high-pressure soxhlet extractor for the determination of organochlorine residues by gas chromatography. **Chromatographia**, v.34, p.468-474, 1992.
64. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7.ed. Philadelphia, Saunders, 1996. 870p.
65. REEVE, R.N. **Environmental Analysis**. London, John Wiley, 1994. 263p.
66. LANÇAS, F.M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos, Acta, 1993. 240p.
67. VOGEL, A.I. **Química Analítica Quantitativa**. 5.ed. London, Longman Scientific & Technical, 1979. p.629.
68. MORAES, ROSANA. **Ecological risk assessment in Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira, Brazil**. Technical Environmental Planning, Chalmers University of Technology, Göteborg, 1999. 68p.
69. BEZERRA, MARIA ANGÉLICA DE OLIVEIRA. **O Uso de Multi-traçadores na Reconstrução do Holoceno no Pantanal Mato-Grossense**. Corumbá, 1999. 254p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ecologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de São Carlos.
70. CLAESSEN, M.E.C. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos EMBRAPA, 1997. p.83.
71. MAJIDI, V.; HOLCOMBE, J.A. Error analysis for sampling of slurries: sedimentation errors. **Spectrochimica Acta**. v.45B, p.753-761, 1990.

72. ALLISON, L.E. Organic Carbon. In: BLACK, C.A.; EVANS, D.D.; WHITE, J.L. ENSIMINGER, L.E.; CLARK, F.E.; DDINAUER, R.C., eds. **Methods of Soil Analysis**. Madison, SA, 1965. p.367-378.
73. KIEHL, E. J. **Fertilizantes Orgânicos**. São Paulo, Ceres, 1985. 492p.
74. JACKSON, M.L. **Soil Chemistry Analysis**. New Delhi, India Privatte, 1967. p.57-81
75. SOLID Sample module- 5000A for TOC-V serie total organic carbon analyzers: user manual. Kyoto, Shimadzu, 2001. 1v. (TOC-V série).
76. THE HANDBOOK Odyssey DR/2500 Spectrophotometer. 2.ed. Loveland, HACH, 2001. 1v.
77. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS- ABNT. **Análise granulométricas de solo/método de ensaio**. Rio de Janeiro, ABNT, 1982. NBR 7181/1982.
78. AFGHAN, B.K.; CHAU, A.S.Y. **Analysis of trace organics in the aquatic environment**. Boca Raton, CRC, 1989. p.44.
79. LONG, L.G; WINWFORDER, J.D. Limit of detection: A closer at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v.55, n.7, p.712^A-724^A, 1983.
80. KRULL, I.; SWARTZ, M. Determining limits of detection and quantification. **LC-CG Magazine**, v.16, n.10, p.922-924, 1998.
81. MOZETO, ANTÔNIO APARECIDO. **Caracterização do estoque de metais pesados, compostos orgânicos voláteis e nutrientes dos sedimentos e dos particulados das represas do Guarapiranga e Billings, RMSP**. São Carlos, Lab. de biogeoquímica Ambiental do departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 1997. 33p. (Relatório final contrato FAI-UFSCAR/SABESP-Nº012/97)
82. FIEDLER, H.D.L. **Método común de extracciones secuenciadas de metales en sedimentos: estudio sobre la preparación de un material de referência certificado**. Espanha, 1995. 1v. Tese (Doutorado) - Universidade de Barcelona.
83. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. Disponível em: <<http://www.epa.gov.br>>. Acesso em: 26 nov. 2003.
84. ESTEVES, F.A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro, Interciências, 1988. 575p.
85. TUNDISI, J.G., MATSUMURA, TUNDISI, T., ROCHA, O. Limnologia de água doce interiores. Impactados, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos. In: REBOUÇAS, A.C., BRAGA, B., TUNDISI,

- J.,G., eds. **Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. São Paulo, escrituras, 1999. p.195-225.
86. RELATÓRIO de Estabelecimento de valores orientados para solos e água subterrâneas no estado de São Paulo, São Paulo, 2002. Disponível em :<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 26 nov. 2003.
87. CROMMENTUIJN, T., SIJM, D., BRUIJN, J., VAN LEEUWEN, K., VAN DE PLASSCHE, E. Maximum permissible and negligible concentrations for some organic substances and pesticides. **Journal of Environmental Management**, v.58, p.297-312, 2000.
88. SANTOS, SÔNIA DOS. **Determinação de PCB's em ambientes lacustres**. São Carlos, 2000. 88p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
89. CROMMENTUIJN, T., SIJM, D., BRUIJN, J., VAN DEN HOOP, M., VAN LEEUWEN, K., VAN DE PLASSCHE, E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. **Journal of Environmental Management**, v.60, p.121-143, 2000.
90. LACERDA, D.L.; SOLOMONS, W. **Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb?** Berlin, Springer Verlag, 1998. 146p. (Environmental Science)
91. JARDIM, W.F. Contaminação por mercúrio: fato e fantasias. **Ciências Hoje**, v.7, p.78-79, 1988.
92. SEPE, JOSIE. **Gestão mineral e ambiental: Contribuição para o planejamento do uso e ocupação do solo no município de Iguapé (SP)**. Campinas, 1997. 127 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de geociência, Universidade Estadual de Campinas.
93. SILVA, ROBSON HENRIQUE PINTO DA. **Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no vale do Ribeira (SP-PR)**. Campinas, 1997. 100p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de geociência, Universidade Estadual de Campinas.
94. LA ROSA, REGLA TOUJAGUE DE. **Arsênio e metais associados na região do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil**. Campinas, 1999. 94p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de geociência, Universidade Estadual de Campinas.