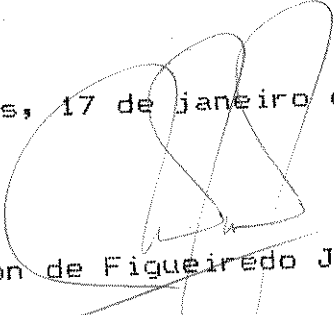


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Volnei Gargioni e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas, 17 de janeiro de 1991


Wilson de Figueiredo Jardim

PARTIÇÃO DO CÁDMIO ENTRE O SEDIMENTO
E A ÁGUA INTERSTICIAL

TESE DE MESTRADO

Volnei Gargioni

Orientador: Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim

Janeiro - 1991

845806/102
20/10/378

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico esta

à Susana e à

nossa Paola.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wilson F. Jardim, pela paciência e orientação segura durante todo esse trabalho.

Aos amigos Tuca, Jarbas e João Luis, pela convivência harmoniosa e o ombro amigo.

Ao Marco, Lori, Paulão, Ivo, Marcia, Dena, Iris, Sonia, Raquel, Conceição, pelo estimulante companheirismo.

Ao Edgar, pelos desenhos

Ao Grupo de Óptica de Raio-X (GORXI) do LED da UFRJ, pelo empréstimo do equipamento, e especialmente aos professores Cesar Cusatis e Antonio Mangrich, o Dídio e a Karen, pela presteza que dedicaram.

Aos amigos do Departamento de Química, pelo incentivo.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

INDICE

	página
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	01
I.A - Importância e objetivo da pesquisa.....	02
I.B - O cádmio.....	05
I.C - Importância do material particulado e do sedimen- to no controle do metal na coluna d'água.....	08
I.D - O sedimento.....	13
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	28
II.A - Reagentes e soluções.....	29
II.A.1 - Tampões.....	29
II.A.2 - Soluções estoque de metais.	29
II.A.3 - Ácidos.....	30
II.A.4 - Outros reagentes.....	31
II.A.5 - Amostras.....	31
II.B - Equipamentos.....	35
II.B.1 - Voltametria de redissolução anódico.....	35
II.B.2 - Espectrofotometria de absorção atômica.....	35
II.B.3 - Potenciometria.....	35
II.B.4 - Fluorescência de raio-X.....	36
II.B.5 - Termogravimetria.....	36
II.B.6 - Pipetas.....	36
II.C - Sedimento.....	37
II.C.1 - Montagem para oxidação de sedimento.....	37
II.C.2 - Fracionamento das amostras.....	38

II.C.3 - Estudo da partição entre a água e o se- sedimento.....	39
II.D - Determinação dos sulfetos voláteis em ácido.....	40
II.D.1 - Aparelho para extração de SVA.....	40
II.D.2 - Procedimento de extração de SVA.....	42
II.E - Métodos analíticos empregados.....	43
II.E.1 - Voltametria de redissolução anódica.....	43
II.E.2 - Espectrofotometria de absorção atômica.....	45
II.E.3 - Potenciometria.....	46
II.E.4 - Fluorescência de raio-X.....	47
II.E.5 - Termogravimetria.	48
 CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 49
III.A - Teor de matéria orgânica nos sedimentos.....	50
III.B - Teor de sulfetos voláteis em ácido.....	52
III.C - Influência da oxidação na matriz do sedimento..	54
III.D - Variações no pH nas suspensões dos sedimentos..	55
III.E - Influência da oxidação na capacidade de adsor- ção de cádmio nos sedimentos	58
III.E.1 - Sedimento Paranoá.....	58
III.E.2 - Sedimento Mangue.....	61
III.E.3 - Sedimento Tietê.....	63
III.E.4 - Sedimento Paranoá 1.....	65
III.F - Especificação química do cádmio.....	68
III.G - Influência do SVA na adsorção do cádmio.....	73
III.H - Influência do ânion na adsorção de cádmio.....	80

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÃO..... 83

CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS..... 88

R E S U M O

PARTIÇÃO DO CÁDMIO ENTRE O SEDIMENTO E A ÁGUA INTERSTICIAL

Autor: Volnei Gargioni

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim

A partição do cádmio na água intersticial de diversos sedimentos foi avaliada utilizando-se duas técnicas analíticas: a voltametria de redissolução anódica (ASV) e a espectrofotometria de absorção atômica (AAS).

Quatro diferentes amostras de sedimentos foram investigadas neste estudo. Duas amostras oriundas do lago do Paranoá (DF), contendo 14,6 % e 16,8 % de matéria orgânica; uma amostra coletada no rio Tietê (SP) contendo 2,0 % de matéria orgânica, e uma amostra proveniente de uma região costeira de manguezal coletada na Ilha do Mel (PR), cujo teor de matéria orgânica era de 8,0 %.

As concentrações de cádmio medidas na água intersticial dos sedimentos contaminados com várias concentrações do metal variaram de acordo com a técnica analítica utilizada. As medidas feitas por AAS foram sempre superiores ou iguais àquelas obtidas por ASV.

Foi encontrada uma correlação de 0,999 ($n = 4$) entre a concentração do sulfeto calculado teoricamente, a partir das curvas de titulação das suspensões dos sedimentos com cádmio, e a da concentração de sulfetos voláteis em ácido (SVA) presente no sedimento. Os sulfetos foram extraídos com HCl 1,5 M e quantificados através da titulação potenciométrica empregando um eletrodo ion-seletivo (ISE).

Foi verificado que a partição do cádmio é dependente do estágio de oxidação do sedimento. Em amostras de sedimento submetidas à oxidação por 14 dias, verificou-se que a adsorção de cádmio foi desfavorecida, em até 3 ordens de magnitude, frente ao mesmo sedimento "in natura".

A B S T R A C T

CADMIUM PARTITIONING BETWEEN SEDIMENTS AND INTERSTITIAL WATERS.

Author: Volnei Gargioni

Supervisor: Wilson de Figueiredo Jardim

Cadmium partitioning in the interstitial water of some sediments was evaluated using two different analytical techniques: anodic stripping voltametry (ASV) and atomic absorption spectrophotometry (AAS).

Four samples of different sediments were investigated in this work. Two samples from Paranoá Lake (DF), containing 14.6 % and 16.8 % of organic matter; a third sample showing 2.0 % of organic matter was collected in Tietê River (SP). A fourth sample from a mangrove area collected in Ilha do Mel (PR), presented 8.0 % of organic matter.

The concentration of cadmium measured in the interstitial water of sediments, spiked with different concentrations of metal varied according to the analytical technique used. The results obtained using AAS were always higher or equal to that obtained using ASV.

A correlation of 0.999 ($n = 4$) between the concentration of sulphide calculated, based upon the cadmium titration of sediment suspensions, and the acid volatile sulphide (AVS) concentration in the sediment was obtained. The sulphide was extracted using HCl 1.5 M and quantified by potentiometric titrations monitored with an ion-selective electrode (ISE).

It was verified that the partition of cadmium is dependent on the sediment oxidation state. The extent of cadmium adsorption in sediment suspensions submitted to oxidation for 14 days, was up to 3 orders of magnitude lower than the ones compared to the adsorption using sediment "in natura".

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.A - Importância e objetivo da pesquisa.

O sedimento, embora seja uma porção do sistema aquático pouco estudada, é um ambiente extremamente dinâmico sob o ponto de vista químico e biológico. As condições físico-químicas que se desenvolvem nesta área conferem ao sedimento o título de depósito das substâncias que aportam no sistema, mantendo um registro histórico das variações na composição da matriz do corpo d'água.

Desde que Krauskopf (1956) demonstrou que a concentração de metais solúveis nas águas oceânicas era muito menor do que a esperada para a composição daquele meio, inúmeros modelos têm sido criados na tentativa de representar a atuação do sedimento, quer seja como amenizador da poluição de um corpo d'água ou como fonte secundária de poluição (Nakhshina, 1985).

Devido aos fenômenos naturais e principalmente à atividade humana, inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos vêm sendo lançados no ambiente aquático. Dentre as mais de 2.000 substâncias normalmente encontradas nas águas superficiais, os metais representam uma pequena fração. No entanto, devido ao seu potencial tóxico, à capacidade de bioacumulação e à persistência no meio, os metais requerem atenção crescente, visando minimizar possíveis danos à qualidade de vida (Jardim, 1983).

Alguns metais, mesmo quando encontrados em baixas concentrações, podem causar danos que levam ao comprometimento de toda a biota (Allen et alii, 1980). O cádmio constitui-se num

perigoso poluente, devido não somente às características inerentes aos metais, mas também, devido à crescente difusão de suas aplicações e ao desconhecimento de seus mecanismos de atuação no meio ambiente.

A toxidez e a biodisponibilidade dos metais dependem de sua especiação química, isto é, da forma na qual o metal se apresenta no ambiente, conforme discutido por Tessier et alii (1984). A concentração total do metal não fornece uma avaliação realística de seu potencial tóxico, nem uma indicação das diferentes mobilidades geológicas dos mesmos (Morrison et alii, 1989).

Os efeitos tóxicos das espécies metálicas podem ser atenuados pela interação com ligantes orgânicos e inorgânicos. Se por um lado esta constatação levou a um avanço na química de solução envolvendo o equilíbrio entre metal e ligantes de ocorrência natural, a adsorção de metais pelo material particulado, processo este que também pode minimizar os efeitos tóxicos dos metais, não mereceu a mesma atenção.

Os conhecimentos atuais sobre a química de superfície provêm de estudos de equilíbrio da adsorção de metais em sistemas modelos. Como resultado, a grande quantidade de dados termodinâmicos conhecidos referem-se à adsorção de um íon metálico em um determinado modelo de partículas, geralmente óxidos metálicos e/ou matéria orgânica. Isto torna relativamente limitadas as previsões de comportamento de um metal em sistemas aquáticos naturais (Honeyman e Santschi, 1988).

Os processos físico-químicos e biológicos que ocorrem naturalmente no sistema aquático, conferem a um corpo d'água dois

ambientes distintos: a região óxida e a região anóxida. Dependendo das condições hidráulicas e morfológicas, a interface óxida/anóxida pode coincidir com a interface água/sedimento. A interface entre a região óxida e a anóxida está sujeita não só às variações naturais, mas também às variações provocadas pelo homem (Nakhshina, 1985; Vale, 1989).

Os modelos matemáticos obtidos a partir do estudo da adsorção sobre óxidos de metais e matéria orgânica podem ser aplicados, com certas limitações, aos sedimentos situados acima da interface óxida/anóxida, constituindo-se numa ferramenta prática no estudo de algumas das interações básicas que ocorrem na interface água/sedimento (Tessier et alii, 1985; Luoma, 1986; Honeyman e Santschi, 1988).

Contudo, os modelos atuais, criados para descrever o comportamento dos sedimentos como um todo, não contemplam a contribuição de outra fase sólida de real importância na distribuição de um metal entre as fases do sistema: os sulfetos. Muitos sedimentos contém sulfetos em concentrações suficientes para que esta fração assuma o controle da partição de um metal, principalmente com metais que formem sulfetos menos solúveis que o FeS (Vale, 1989; Di Toro et alii, 1990).

A principal meta desta pesquisa é avaliar a participação dos sulfetos na adsorção de cádmio em sedimentos anóxidos e oxidados. Tal estudo visa coletar maiores informações as quais permitam quantificar a capacidade de sorção dos sedimentos, conseqüentemente, a mobilidade e o tempo de residência do cádmio, bem como a toxidez do mesmo para a biota.

I.B - O cádmio

O cádmio apresenta uma abundância relativa de 200 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ na crosta terrestre, e de 0,11 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ nas águas oceânicas. Origina-se principalmente como produto secundário da mineração de zinco. A completa remoção do cádmio durante o processamento do zinco torna-se antieconômica, fazendo com que o zinco, largamente comercializado, promova uma dispersão do cádmio, principalmente nos centros urbanos (O'Neill, 1985).

O cádmio é usado na galvanoplastia, para dar um acabamento brilhante e resistente à corrosão aos metais em que foi depositado; é usado também como estabilizante de plásticos, em pigmentos, em soldas e em baterias de níquel-cádmio. Fertilizantes fosfatados podem conter cádmio até a concentração de 100 mg Kg^{-1} , e a sua utilização favorece a elevação da concentração deste metal no solo, nas plantas e na água. Estima-se que a adição de cádmio nas áreas agrícolas da Inglaterra seja de 400 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$, sendo que 41 % deste cádmio provém da deposição atmosférica, 54 % do uso de fertilizantes fosfatados e 5 % da aspersão de lodo de esgoto. Em áreas onde ocorre a aspersão de lodo (landfarm), 90 % do cádmio são oriundos do esgoto, refletindo o elevado e crescente uso doméstico e industrial do mesmo (O'Neill, 1985).

O cádmio é certamente um perigoso poluente e constitui-se um problema para a qualidade da água, exigindo prioridade nos estudos ambientais devido às suas características de bioacumulação, persistência no meio ambiente, alta toxidez e principalmente devido ao pequeno conhecimento de seus mecanismos de reação (Jardim, 1983; Manahan, 1984).

O potencial tóxico do cádmio ficou conhecido e passou a receber especial atenção somente a partir dos anos 50, devido à poluição das águas do Rio Jinzu, no Japão. As águas recebiam os rejeitos da mineração de zinco e chumbo e também a deposição atmosférica de fumos e material particulado contendo cádmio, produzidos na fundição de minérios. A utilização desta água para o abastecimento da população e irrigação das plantações de arroz resultou na intoxicação pelo metal, a qual foi chamada pelos japoneses de doença "itai-itai".

Os sintomas da intoxicação por cádmio são a hipertensão, a danificação dos rins e do fígado, a destruição do tecido testicular e das hemáceas e, principalmente, o enfraquecimento dos ossos acompanhados de dor intensa, o que originou o nome da doença (Lippmann e Schlesinger, 1979; Manahan, 1984).

Muitos destes sintomas podem ser efeitos colaterais da atuação do cádmio sobre o fígado e os rins. Vítimas fatais da contaminação foram constatadas quando a concentração de cádmio atingiu $200 \mu\text{g g}^{-1}$ no córtex renal (O'Neill, 1985).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a quantidade de cádmio ingerida semanalmente é de 210 a 420 μg , sendo que o máximo recomendado é de 400 a 500 μg por semana. Esta proximidade

dade entre o nível atual e o máximo recomendado é uma das razões para a preocupação com o crescimento da concentração de cádmio no solo, na água e nos alimentos.

O potencial tóxico do cádmio foi enfatizado no critério de qualidade da água proposto recentemente pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, do inglês Environmental Protection Agency), no qual a concentração total do metal deve estar abaixo de $0,005 \mu\text{g l}^{-1}$ de média durante 24 horas e não deve exceder $0,6 \mu\text{g l}^{-1}$ em águas de dureza de até $0,4 \text{ mEq l}^{-1}$ (Laxen, 1983).

No entanto, inúmeros pesquisadores têm demonstrado que o potencial tóxico dos metais está relacionado com a concentração de uma ou mais espécies químicas do metal e não com a concentração total (Allen et alii, 1980; Tessier et alii, 1984). Ambientes aquáticos que contenham alta concentração de compostos orgânicos, inorgânicos e microorganismos conferem ao sistema uma notável capacidade de tamponamento metálico, permitindo que o sistema receba um aporte maior de metais sem que haja apreciável deterioração da biota, conforme já mencionado.

O comportamento químico dos metais no sistema aquático depende principalmente de parâmetros ambientais tais como: sua concentração, o pH, o potencial redox (Eh), tipos de adsorventes e concentração dos ligantes (Vuceta e Morgan, 1978).

I.C - A importância do material particulado e do sedimento no controle do metal na coluna d'água.

O sistema aquático pode ser dividido em quatro compartimentos que interagem entre si: o material particulado abiótico e biótico em suspensão, o sedimento, a coluna d'água e a água intersticial.

Ao entrar no sistema aquático, um íon metálico (M^{n+}), proveniente de uma fonte natural ou antropogênica, poderá permanecer em solução na forma de íon aquoso ($M_{(aq)}^{n+}$), ou na forma de complexos orgânicos e/ou inorgânicos.

Processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no sistema podem favorecer a diminuição da concentração do metal em solução através da adsorção à partículas em suspensão.

A adsorção de metais à superfície sólida constitui-se na primeira etapa de remoção do ciclo hidrológico, sendo que as formas de sorção comumente encontradas em estudos ambientais são: a adsorção física, a adsorção química e a troca iônica (O'Neill, 1985). A absorção, processo difusional onde uma espécie química aquosa passa para dentro da estrutura da fase sólida, é uma forma de sorção encontrada comumente em microorganismos (Honeyman e Santschi, 1988).

A adsorção física ocorre quando uma espécie aquosa é adsorvida pela superfície externa de uma partícula sólida, através de interações fracas do tipo íon-dipolo ou dipolo-dipolo,

também chamadas de forças de Van der Waals. Consiste na acumulação de material na superfície do sólido sem o desenvolvimento de um arranjo molecular tridimensional. Ocorre principalmente na adsorção de metais pela matéria orgânica e silicatos (Nakhshina, 1985; Honeyman e Santschi, 1988).

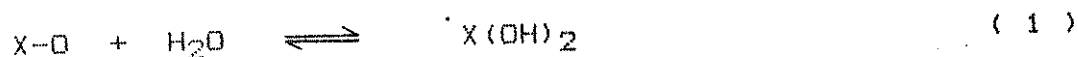
Na troca iônica, os metais em solução passam para a fase sólida ao substituírem os íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do mineral. Este mecanismo é comumente característico dos argilo-minerais.

A adsorção química caracteriza-se pela formação de uma associação química direta entre os íons ou moléculas em solução e a fase sólida, tal como para os óxidos metálicos, os hidróxidos, os carbonatos e sob condições anóxicas, os sulfetos.

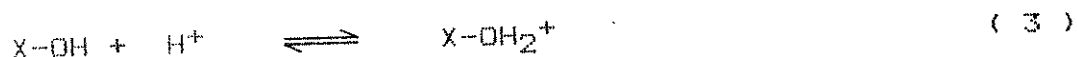
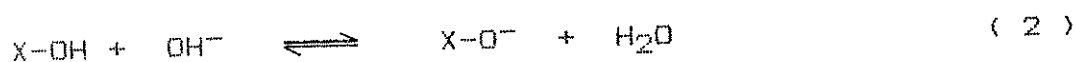
Várias hipóteses têm sido propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos em superfícies sólidas. No entanto, a que mais tem contribuído para o conhecimento atual sobre a química da interface líquido/sólido e a geração de grande quantidade de dados termodinâmicos sobre a adsorção de um íon metálico em um modelo bem definido de partículas, é a teoria da adsorção na superfície dos óxidos metálicos hidratados, também chamada de Modelo de Complexação em Superfície (SCM, do inglês Surface Complexation Model). Este modelo foi desenvolvido a partir do estudo de compostos tais como FeOOH (goetita), Fe_2O_3 (hematita), Al_2O_3 (alumina) e vários tipos de SiO_2 (silicatos) (Honeyman e Santschi, 1988).

Neste modelo, a superfície do óxido (X-O) funciona como um ácido de Lewis, que em solução é capaz de receber um par de

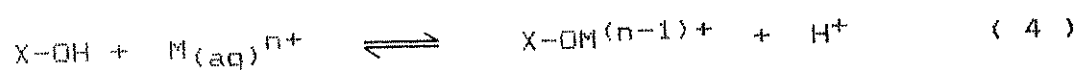
elétrons da água. Com a dissociação da água, a superfície do óxido torna-se hidroxilada, conforme a reação:



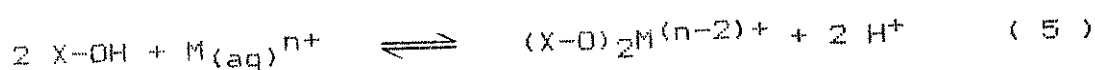
o óxido hidroxilado pode comportar-se anfotericamente, tanto como ácido fraco quanto como base fraca, diante das variações de pH do sistema:



O metal presente na coluna d'água, na forma complexada ($ML(aq)^{(n-1)+}$) ou aquosa ($M(aq)^{n+}$), pode interagir com a superfície hidroxilada:

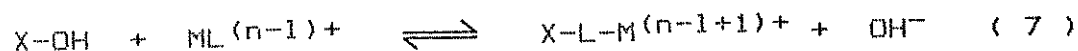
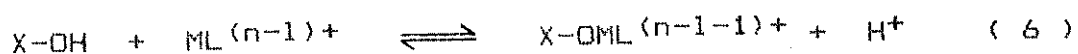


por complexação do íon metálico (4), por quelação (5) ou ambos:

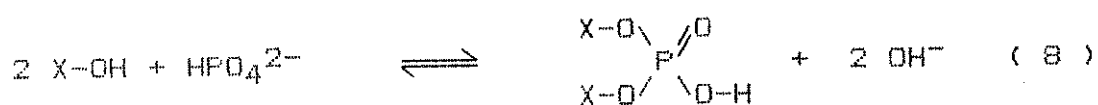


Em presença de ligantes, a complexação na superfície pode ser coordenada pelo íon metálico (6) ou pelo ligante mul-

tidentado (7):



A superfície hidroxilada também pode ser complexada por ligantes em solução (8):

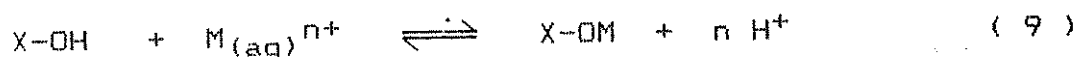


Assim como para o fosfato, o sulfato também pode ser adsorvido quimicamente. Cloretos e nitratos são adsorvidos apenas por atração eletrostática.

A eficácia do modelo de complexação na superfície dos óxidos está na previsão da adsorção do íon metálico, a partir de fatores específicos do adsorvente tais como a densidade dos sítios de complexação e a acidez; ou do adsorbato, através da constante de dissociação entre o metal e os sítios da superfície (Gschwend e Wu, 1985). O modelo considera ainda o efeito da presença de agentes complexantes, os quais podem aumentar ou diminuir a adsorção, a força iônica do meio e a competição entre solutos pelo sítio de ligação (Davis e Leckie, 1978; Swallow et alii, 1980; Tipping, 1981; Balistriieri e Murray, 1982; Benjamin e Leckie, 1982; Davis, 1984).

A passagem de um íon metálico da fase aquosa para a fase sólida, embora seja o resultado da reação entre diversas espécies

presentes em solução, pode ser escrita como uma reação global para o sistema (9):



representada por um coeficiente condicional de partição (K_p)

$$K_p = [X-OM] \cdot [H^+]^n / [X-OH] \cdot [M_{(aq)}] \quad (10)$$

onde $[X-OH]$ representa a concentração total de sítios livres, $[X-OM]$ corresponde à soma da superfície complexada pelo metal e $[M_{(aq)}]$ representa a concentração das espécies do metal presentes em solução (Honeyman e Santschi, 1988).

Apesar do êxito de se utilizar o SCM como ferramenta para se entender as interações básicas (adsorção/dessorção) que ocorrem na interface entre a solução e os sólidos em suspensão (óxidos, argila, matéria orgânica, etc.), sua utilização apresenta limitações. O modelo não contempla a heterogeneidade de sítios do sistema natural, a lenta cinética de adsorção e o efeito não somatório da sorção em múltiplos adsorventes.

Por ação da gravidade, as partículas suspensas na coluna d'água decantam com velocidade proporcional ao seu tamanho. As partículas maiores, que decantam rapidamente, apresentam uma menor mobilidade no transporte horizontal. As partículas menores, que formam colóides com baixa velocidade de decantação, podem ser transportadas a uma grande distância do ponto onde foram geradas (Bittencourt, 1978).

O material particulado contém uma composição química que é o resultado dos vários processos (químicos, físicos, biológicos e físico-químicos) que ocorrem simultaneamente ou não na coluna d'água. A medida em que vai decantando, o material particulado vai levando uma amostra da composição da matriz naquele intervalo de tempo em que se formou.

A constante deposição do novo material particulado faz com que fiquem registradas, no sedimento, as variações à que o corpo d'água foi submetido.

I.D - O sedimento

O fluxo de elementos através do ciclo hidrogeoquímico tem crescido drasticamente nos últimos anos, principalmente o de metais. Como resultado dos complexos processos que se desenvolvem no sistema aquático, encontra-se a maior parte destes metais associados ao sedimento, caracterizando-o como um reservatório concentrado de traços de metais (Tessier et alii, 1985; Luoma, 1986).

O sedimento pode refletir a qualidade de um sistema, bem como o desenvolvimento histórico de certos parâmetros químicos e hidrológicos. A análise comparativa da concentração total de um perfil longitudinal e de um perfil vertical do sedimento está capacitada a indicar a presença anômala de metais devido a uma fonte de poluição. O estudo da datação através do perfil do

sedimento tem provado ser especialmente útil porque ele contém um registro histórico dos níveis naturais (basal) e da acumulação de metais induzida pelo homem (contribuição antropogênica) (Salomons e Forstner, 1984).

A análise do sedimento tem um papel importante no modelo de investigação forense sobre o meio ambiente, principalmente em casos onde, devido à curta duração ou a um evento poluente antigo, a poluição não pode ser determinada através da análise da água. A dinâmica da coluna d'água é muito rápida, se comparada à dinâmica do sedimento.

O sedimento constitui-se tipicamente por uma mistura de argila, areia, sais minerais e matéria orgânica. Sua composição pode variar desde totalmente mineral, até sedimentos com a fase sólida predominantemente orgânica (Manahan, 1984). Como consequência de sua composição, os sedimentos subdividem-se em: A) sedimento fino, constituído por partículas menores que 50 μm e compreendendo principalmente argilo minerais, matéria orgânica, quartzo finamente dividido e feldspatos; B) sedimento grosseiro, constituído principalmente por areia, cascalho e detritos (Salomons e Forstner, 1984).

A deposição simultânea do material particulado, fino e grosseiro, resulta numa estrutura porosa onde a relação entre a massa de sólidos que constituem o sedimento e a massa de água que circula pelos poros (água intersticial) varia desde 1:5 (20% de sólidos), em sedimentos com elevado teor de finos, até 5:1 (80% de sólidos) em sedimentos constituídos principalmente por sólidos grosseiros. A velocidade de formação dos sedimentos va-

ria desde milímetros em 1000 anos, para sedimentos oceânicos, até centímetros por ano em lagos e estuários (Manahan, 1984).

A distribuição entre os diversos componentes da fase sólida do sedimento e a água intersticial (partição) é um processo dinâmico, influenciado não só pelos constituintes do sedimento mas também pelas condições do ambiente e pela atividade biológica (Nakhshina, 1985). Os metais podem estar distribuídos entre os vários componentes do sedimento ao mesmo tempo e a forma predominante de ocorrência de cada metal pode diferir consideravelmente de um sedimento para outro, bem como pode variar com o tempo para um mesmo sedimento.

Existem vários métodos para se determinar a partição dos metais no sedimento. Porém, são bem poucos os métodos de extração de metal do sedimento que têm como alvo principal a identificação das formas disponíveis aos microorganismos (Nakhshina, 1985). Poucos métodos "operacionais" relativamente grosseiros permitem separar metais de frações específicas do sedimento ou definir empiricamente a fração a que estava associado. Estes métodos fundamentam-se na extração sequencial do metal e numa possível correlação estatística (Luoma e Bryan, 1981; Tessier et alii, 1984).

No entanto, por mais simples que seja o modelo de partição empregado atualmente, ele requer suposições e aproximações para estimar os resultados que não consideram rigorosamente a complexa realidade da natureza (Tessier et alii, 1985; Luoma, 1986)

As características da distribuição do metal em um meio conhecido, numa superfície específica e bem definida, são amplamente descritas, conceitualmente e quantitativamente. Porém, a aplicação destes resultados a uma matriz heterogênea como o sedimento torna-se difícil, pois o sedimento é um agregado de múltiplas partículas, com múltiplos ligantes superficiais.

Uma abordagem moderna consiste em classificar a concentração de metais presentes na água intersticial como a concentração resultante do equilíbrio entre as fases do sedimento, frente aos processos físicos, químicos e biológicos que ali se desenvolveram.

Vários pesquisadores têm demonstrado que o potencial tóxico dos metais no sedimento, principalmente o cádmio, está diretamente relacionado com a fração livre presente na água intersticial, e que a difusão da água intersticial representa a influência do sedimento na composição das águas superficiais (Nakhshina, 1985; Tessier et alii, 1985; Di Toro et alii, 1990).

Segundo Tessier et alii (1985), se desejarmos prever o impacto dos metais sobre o meio ambiente, devemos antes entender os processos e os fatores que controlam a retenção de traços de metais pelo sedimento, bem como a liberação para a água que o recobre quando as condições ambientais são alteradas.

Dependendo das características hidráulicas e morfométricas do corpo d'água e da concentração de matéria orgânica, é possível encontrar dois tipos básicos de sedimentos, os óxidos e os anóxidos. O mecanismo de formação dos sedimentos é similar, ou seja, formam-se pela deposição do material particulado.

O sedimento óxido geralmente apresenta um potencial redox positivo ($E_h > 0$), indicando a presença de oxigênio na água intersticial. O comportamento da interface sedimento/água pode ser parcialmente explicado pelo modelo de complexação na superfície dos sólidos. Neste modelo, a capacidade de adsorção do sedimento é atribuída à sua fração principal, os óxidos hidratados, e os processos que se desenvolvem entre o sedimento e os metais na água intersticial são processos de adsorção/dessorção.

A partição do metal entre o sedimento e a solução deve ser descrito como um processo competitivo de adsorção, onde vários componentes do sedimento (óxidos hidratados, argila, carbonatos e matéria orgânica) agem como substrato na adsorção. A relativa contribuição de cada um depende de sua abundância e de sua capacidade de ligação. A presença de ligantes orgânicos e inorgânicos, competindo pela ligação com traços de metais, reduz a adsorção pelo óxido de ferro hidratado (Davis e Leckie, 1978; Tessier et alii, 1985)

A medida em que o oxigênio vai sendo consumido na coluna d'água pela respiração dos microorganismos, o sedimento vai tornando-se gradativamente anóxico. Em águas confinadas, particularmente em presença de matéria orgânica, rapidamente decresce o teor de oxigênio livre com o aumento da profundidade, tornando o ambiente redutor (Brooks, 1978).

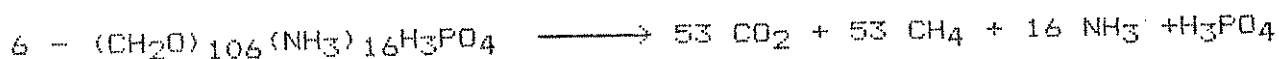
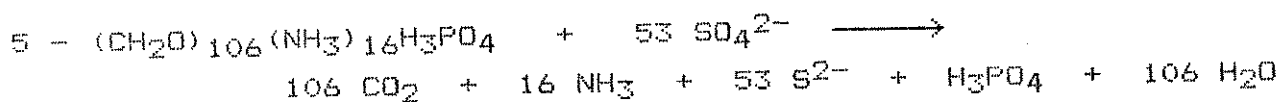
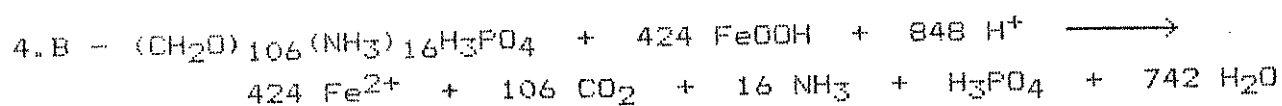
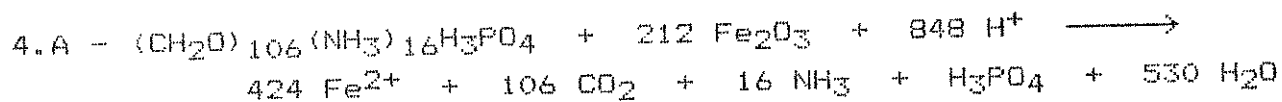
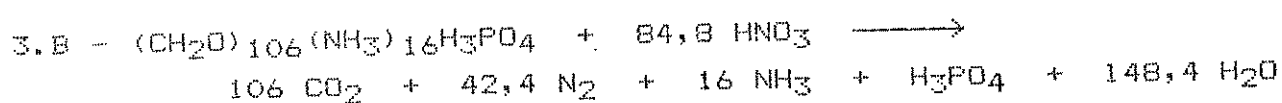
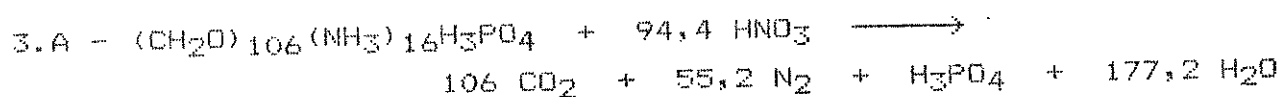
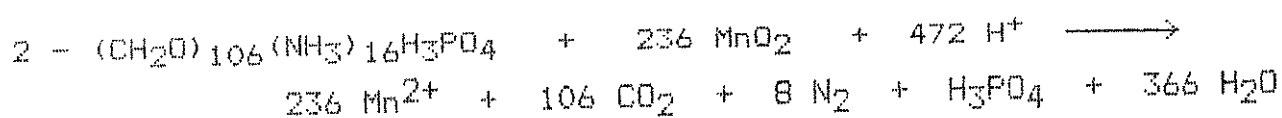
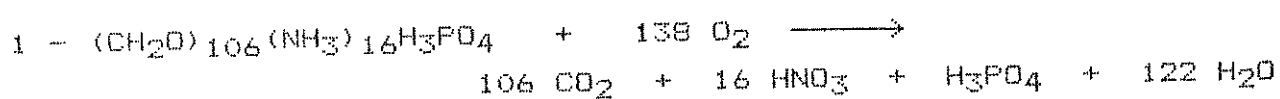
As alterações físicas, químicas e biológicas que ocorrem com o sedimento durante a deposição e o soterramento são denominadas de diagênese. Inicialmente ocorre a degradação das partes menos recalcitrantes da matéria orgânica, conhecida como

diagênese primária. As alterações subsequentes, de longa duração e de menor intensidade, que ocorrem durante e após a litificação, porém, antes do metamorfismo, são chamadas de diagênese tardia. A diagênese cessa com a expulsão da água intersticial, pela compactação de sedimento, durante o metamorfismo (Brooks, 1978).

O termo diagênese compreende um largo espectro de mecanismos e efeitos pelos quais os constituintes do sedimento são alterados quimicamente, desenvolvendo um novo equilíbrio entre os sólidos e suas espécies dissolvidas. Como resultado deste processo, diferentes compostos metálicos são formados e a concentração de alguns traços de metais pode se tornar alta na água intersticial (Salomons e Forstner, 1984). Os metais não estão sujeitos à biodegradação, apenas as frações à que estão associados, a diagênese transforma o sedimento em um reservatório de metais, tornando-o uma fonte de poluição em potencial (Nakhshina, 1985).

Segundo Froelich et alii (1979), o mais coerente dos modelos de diagênese da matéria orgânica é aquele que se fundamenta na oxidação da matéria orgânica marinha, de composição química aproximada $[(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4]$, através de oxidantes que produzam a maior variação de energia livre por mol de carbono orgânico oxidado. Quando oxidante mais eficiente for consumido, a oxidação continua através da utilização de outro oxidante, o mais eficiente que o meio disponha, e assim por diante até que todos os oxidantes do meio ou a matéria orgânica oxidável tenham sido consumidos (tabela I).

Tabela - I: Reações de oxidação da matéria orgânica sedimentar (Froelich et alii, 1979; Salomons e Forstner, 1984; Vale, 1989). As reações estão ordenadas em ordem preferencial de ocorrência.



Na respiração aeróbica, os microorganismos degradam a matéria orgânica utilizando o oxigênio dissolvido como receptor de elétrons (reação 1 - tabela I), por ser o oxidante que fornece a maior energia química ($\Delta G^{\circ} = -3.190 \text{ KJ mol}^{-1}$ de glicose). A energia refere-se a um estado médio de oxidação da matéria orgânica correspondente ao da glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Esta reação continua consumindo oxigênio até que o potencial redox se torne suficientemente baixo ($E_h \approx +100 \text{ mV}$) para favorecer o próximo oxidante mais eficiente. Dependendo das características hidráulicas, morfométricas e da atividade biológica, esta reação pode ocorrer ainda na coluna d'água ou muitos centímetros abaixo da superfície do sedimento (Nakhshina, 1985; Vale, 1989).

A redução do MnO_2 (reação 2 - tabela I) pode ocorrer simultaneamente à redução lenta do nitrato (reação 3.A). A diferença de energia entre as reações é muito pequena para separá-las. A energia liberada na oxidação da matéria orgânica pelo MnO_2 depende da forma cristalina, sendo $\Delta G^{\circ} = -3.090 \text{ KJ mol}^{-1}$ para a birnessita, $-3.050 \text{ KJ mol}^{-1}$ para a nsutita e $-2.820 \text{ KJ mol}^{-1}$ para a pirolusita. A formação de Mn^{2+} é observada através da elevação de sua concentração na água intersticial, possivelmente em equilíbrio com o MnCO_3 , cujo $K_{s0} = 6,8 \times 10^{-6}$. Por conseguinte, a elevação da concentração de Mn^{2+} na coluna d'água é resultado do processo de difusão.

A redução do nitrato pode ocorrer através de dois mecanismos. No primeiro, todo o nitrato e o nitrogênio orgânico são levados à N_2 (reação 3.A - tabela I) liberando $3.030 \text{ KJ mol}^{-1}$.

No segundo caso, o nitrogênio orgânico é liberado como amônia antes de ser oxidado a N_2 (reação 3.B), esta reação ocorre com menor liberação de energia ($\Delta G^{\circ'} = -2.750 \text{ KJ mol}^{-1}$) e posteriormente à redução do MnO_2 . Com a redução do nitrato o potencial redox diminui sensivelmente ($Eh \approx -100 \text{ mV}$) tornando o meio sub-óxido.

Após o consumo do nitrato, a oxidação continua pela redução do óxido de ferro. Se o ferro estiver na forma de hematita (Fe_2O_3) (reação 4.A - tabela I) sua redução libera mais energia ($\Delta G^{\circ'} = -1.410 \text{ KJ mol}^{-1}$) do que quando está na forma de goetita ($FeOOH$) ($\Delta G^{\circ'} = -1.330 \text{ KJ mol}^{-1}$), conforme mostra a reação 4.B da tabela I. Após a redução do óxido de ferro o potencial redox do meio diminui para $\approx -500 \text{ mV}$, e o meio pode ser considerado praticamente anóxico.

A redução do sulfato (reação 5 - tabela I) gerando sulfeto, libera uma energia relativamente pequena ($\Delta G^{\circ'} = -380 \text{ KJ mol}^{-1}$), muito próxima da energia liberada pelas bactérias metanogênicas ao utilizarem o carbono orgânico como receptor de elétrons ($\Delta G^{\circ'} = -350 \text{ KJ mol}^{-1}$), mostrada pela reação 6 da tabela I, e indicando que estas reações ocorrem quase simultaneamente. O potencial redox atinge $\approx -700 \text{ mV}$, que corresponde a um meio extremamente redutor e totalmente anóxico (Salomons e Forstner, 1984).

Os valores de energia livre citados anteriormente, são calculados sob o ponto de vista puramente químico, não levando em consideração a mediação biológica.

As várias etapas da diagênese promovem a liberação, para a coluna d'água, de espécies tais como o nitrogênio e o fosfa-

to, nutrientes fundamentais nos processos de eutrofização dos corpos d'água. Toda esta sucessão de reações mediadas biologicamente, levam à formação de manganês (II) e ferro (II) em condições próximas da redução do sulfato.

Medidas de atividade de sulfeto (S^{2-}) na água intersticial, através de um eletrodo seletivo, acusaram a ausência de sulfeto livre nos sedimentos (Di Toro et alii, 1990).

Vale (1989) cita que, à medida em que o sulfato vai sendo reduzido, observa-se a diminuição da concentração de metais solúveis na água intersticial e a formação de sulfetos minerais.

Estes sulfetos fazem parte da fase sólida dos sedimentos anóxicos e por serem solúveis em ácido mineral, são chamados de sulfetos voláteis em ácido (SVA).

A abundância relativa do ferro na natureza faz com que a maioria do sulfeto presente nos sedimentos esteja na forma de sulfeto de ferro (FeS) e pirita (FeS_2), dos quais o primeiro é o mais reativo e também responsável pelo controle da partição em sedimentos anóxicos.

O sulfeto de ferro está em equilíbrio com a fase aquosa através da reação:



A extensão da solubilidade de um sulfeto metálico (MeS), é determinada pelo seu parâmetro de solubilidade, $\alpha_{Me^{2+}} \cdot K_{so}(MeS)$, onde $\alpha_{Me^{2+}}$ corresponde à razão entre o metal total dissolvido $[Me(aq)]$ e a concentração da espécie metálica $[Me]$

($\alpha_{\text{Me}^{2+}} = [\text{Me}_{(\text{aq})}]/[\text{Me}]$); e $K_{\text{so}}(\text{MeS})$ o produto de solubilidade do sulfeto metálico ($K_{\text{so}}(\text{MeS}) = [\text{Me}^{2+}].[\text{S}^{2-}]$) (Di Toro et alii, 1990).

A maioria dos sedimentos contém sulfetos voláteis em ácido em concentrações suficientes para que esta fração seja a principal controladora da partição, principalmente para metais que tenham parâmetros de solubilidade com sulfeto menores que o FeS (mackinawita e greigita, $K_{\text{so}} = 10^{-23}$) (tabela II).

Boulegue et alii (1982) demonstram a importância dos sulfetos no controle da concentração de metais na água intersticial de sedimentos marinhos. Os sulfetos de metais são bastante insolúveis e a concentração de metais na água intersticial após o equilíbrio, em presença de sulfeto, é muito pequena.

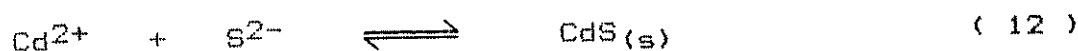
O parâmetro de solubilidade de diversos metais que podem ser controlados pelos sulfetos voláteis em ácido (SVA) são mostrados na tabela II:

Tabela II: Produto de solubilidade, $\alpha_{Me^{2+}}$ e parâmetro de solubilidade de sulfetos metálicos. (Di Toro et alii, 1990)

Sulfeto metálico	K_{so}	$\alpha_{(pH=7,6;5^{\circ}C)}$	$\alpha_{\cdot} K_{so}$
MnS	$7,08 \times 10^{-20}$	1,35	$9,56 \times 10^{-20}$
FeS(am)	$1,58 \times 10^{-22}$	1,26	$2,00 \times 10^{-22}$
FeS	$4,07 \times 10^{-23}$	1,26	$5,12 \times 10^{-23}$
NiS	$1,05 \times 10^{-28}$	1,29	$1,35 \times 10^{-28}$
ZnS	$4,07 \times 10^{-29}$	1,32	$5,37 \times 10^{-29}$
CdS	$1,41 \times 10^{-33}$	31,62	$4,46 \times 10^{-32}$
PbS	$3,80 \times 10^{-34}$	13,18	$5,01 \times 10^{-33}$
CuS	$1,15 \times 10^{-41}$	3,16	$3,63 \times 10^{-41}$
HgS	$5,62 \times 10^{-58}$	$1,26 \times 10^{15}$	$7,07 \times 10^{-43}$

I.E - Titulação dos sítios de adsorção de cádmio no sedimento

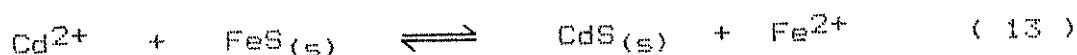
A fase aquosa do sedimento contém uma determinada concentração de sulfeto proveniente do equilíbrio do FeS (11), cujo K_{so} é de $4,07 \times 10^{-23}$ (tabela II). A adição de cádmio na fase aquosa, em concentrações superiores ao produto de solubilidade, promove uma diminuição na concentração de sulfeto, através da formação de precipitado de CdS(s), cujo valor do K_{so} é de $1,41 \times 10^{-33}$ (tabela II), conforme a reação:



como o sulfeto de cádmio é menos solúvel que o sulfeto de ferro (tabela II), o $\text{FeS}_{(s)}$ se dissolverá a medida em que a concentração de sulfeto diminuir na água intersticial para formar o $\text{CdS}_{(s)}$.

Em condições redutoras, verifica-se uma difusão constante de Mn^{2+} e Fe^{2+} para a coluna d'água. As velocidades de difusão do ferro e do manganês são maiores que para qualquer outro elemento (Nakhshina, 1985).

A fácil difusão do ferro e o consumo do sulfeto pelo cádmio adicionado pode ser descrito por uma reação geral:



este comportamento do sulfeto de ferro perante a adição de cádmio pode ser analisado através de um modelo simplificado de equilíbrio entre as espécies de cádmio, ferro (II) e enxôfre (II).

O produto de solubilidade dos sulfetos metálicos é dado por:

$$K_{\text{CdS}} = \gamma_{\text{Cd}^{2+}} \cdot [\text{Cd}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}] \quad (14)$$

$$K_{\text{FeS}} = \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}] \quad (15)$$

onde $[\text{Cd}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{S}^{2-}]$ representam a concentração molar dos ions, em equilíbrio na solução, e $\gamma_{\text{Cd}^{2+}}$, $\gamma_{\text{Fe}^{2+}}$ e $\gamma_{\text{S}^{2-}}$ os seus coeficientes de atividade. K_{CdS} e K_{FeS} são os produtos de solu-

bilidade do sulfeto de cádmio e do sulfeto de ferro, respectivamente.

O balanço de massa é dado pelas equações:

$$\alpha_{\text{Cd}^{2+}} \cdot [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdS}_{(s)}] = C_{\text{Cd}} \quad (16)$$

$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeS}_{(s)}] = C_{\text{Fe}} \quad (17)$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}] + [\text{CdS}_{(s)}] + [\text{FeS}_{(s)}] = C_{\text{S}} \quad (18)$$

onde C_{Cd} corresponde à concentração total de cádmio, a qual corresponderá ao cádmio adicionado ao sistema se desconsiderarmos o cádmio existente no sedimento, C_{Fe} à concentração total de ferro (II) e C_{S} à concentração total de sulfeto presentes no sistema. Considerando que o sulfeto e o ferro (II) presentes no sedimento, na ausência de cádmio, encontram-se principalmente na forma de $\text{FeS}_{(s)}$ (sulfetos voláteis em ácido - SVA), é possível assumir que $C_{\text{S}} = C_{\text{Fe}}$.

Substituindo as equações (14), (15), (16) e (17) na equação (18) temos:

$$\frac{\alpha_{\text{Cd}^{2+}} \cdot K_{\text{CdS}}}{\gamma_{\text{Cd}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}]} + \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}} \cdot K_{\text{FeS}}}{\gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}]} = C_{\text{Cd}} + \alpha_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}] \quad (19)$$

observando que: $\alpha_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}] = [\text{S}_{(aq)}]$ porém $\ll C_{\text{Cd}}$ é possível fazer a aproximação $C_{\text{Cd}} + \alpha_{\text{S}^{2-}} \cdot [\text{S}^{2-}] \cong C_{\text{Cd}}$, e a equação (19) resultará em:

$$\gamma_{S^{2-}} \cdot [S^{2-}] = \frac{a_{Cd^{2+}} \cdot K_{CdS}}{\gamma_{Cd^{2+}} \cdot C_{Cd}} + \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}}{\gamma_{Fe^{2+}} \cdot C_{Cd}} \quad (20)$$

substituindo as equações (14), (15) e (20) nas equações (16) e (17), e assumindo que o coeficiente de atividade para o Cd^{2+} e Fe^{2+} são iguais ($\gamma_{Cd^{2+}} = \gamma_{Fe^{2+}}$), pois ambos são cátions divalentes, temos as equações:

$$[CdS_{(s)}] = C_{Cd} \cdot \left(1 - \frac{a_{Cd^{2+}} \cdot K_{CdS}}{a_{Cd^{2+}} \cdot K_{CdS} + a_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}} \right) \quad (21)$$

$$[FeS_{(s)}] = C_{Fe} - \left(\frac{a_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS} \cdot C_{Cd}}{a_{Cd^{2+}} \cdot K_{CdS} + a_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}} \right) \quad (22)$$

A magnitude dos parâmetros de solubilidade do $FeS_{(s)}$ ($a_{Fe^{2+}} \cdot K_{FeS}$) e do $CdS_{(s)}$ ($a_{Cd^{2+}} \cdot K_{CdS}$) controlam o comportamento das duas espécies. O parâmetro de solubilidade do sulfeto de cádmio é muito menor que o do sulfeto de ferro, reduzindo as equações (21) e (22) para:

$$[CdS_{(s)}] = C_{Cd} \quad (23)$$

$$[FeS_{(s)}] = C_{Fe} - C_{Cd} \quad (24)$$

indicando que o cádmio adicionado ao sistema precipitará como sulfeto de cádmio utilizando o sulfeto volátil em ácido (SVA) do sedimento.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.A - Reagentes e soluções:

II.A.1 - Tampões:

- Acetato:

solução 0,1 M e 0,005 M de acetato de sódio (H_3CCOONa) Fisher, pH acertado a 4,50 utilizando-se ácido acético glacial Merck a 25 °C.

- SAOB II:

a solução tampão antioxidante SAOB II (do inglês "sulphide anti-oxidant buffer"), é formada por duas soluções:

Solução A: composta por hidróxido de sódio 2 M (NaOH) Merck contendo o sal dissódico de EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0,18 M Geel.

Solução B: 0,20 M de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) Chimie Test.

As soluções foram acondicionadas separadamente, em frascos de polietileno e em atmosfera inerte. Foram estocadas a 4 °C e misturadas, em iguais proporções, imediatamente antes do uso.

II.A.2 - Solução estoque de metais:

- Cloreto de cádmio (CdCl_2) Merck, utilizado na concentração de $8,9 \times 10^{-3}$ M (1 g l^{-1}), solução padrão Merck.

- Nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$) Vetec, utilizado na concentração de $8,9 \times 10^{-3}$ M.
- Nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) Vetec, utilizado na concentração de 0,1 M.
- Sulfeto de sódio (Na_2S) Vetec, utilizado na concentração de $3,0 \times 10^{-2}$ M e mantida em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $1,0 \times 10^{-2}$ M Merck.

Estas soluções foram padronizadas através dos procedimentos abaixo descritos:

Nitrato de chumbo: padronizado através da titulação com sal disódico de EDTA 0,1 M, em presença de tartarato de sódio e potássio e tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ ($\text{pH} = 10$). Como indicador utilizou-se negro de eriocromo-T e alaranjado de metila.

Sulfeto de sódio: titulado potenciométricamente com nitrato de chumbo 0,1005 M, usando um eletrodo ion-seletivo para sulfeto. O ponto final de titulação foi calculado pelo método da segunda derivada.

II.A.3 - Ácidos:

- Ácido acético (H_3CCOOH) Aristar.

- Ácido clorídrico (HCl) Merck, utilizado na concentração de 1,5 M.
- Ácido nítrico concentrado (HNO₃), Merck utilizado para a limpeza de material, e Aristar 0,1 M como ajustador da força iônica na espectrofotometria.

II.A.4 - Outros reagentes:

- EDTA, sal dissódico (Na₂H₂(C₁₀H₁₂N₂O₈).2H₂O) Geel, utilizado na concentração de 0,1 M.
- Nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O) Quimis, utilizado na concentração de $3,6 \times 10^{-3}$ M.

II.A.5 - Amostras:

Para a elaboração deste trabalho foram utilizadas amostras naturais de sedimentos, oriundos de regiões geograficamente diferentes, com diferentes contribuições antropogênicas e de diferentes tipos de corpos d'água.

Paranoá e Paranoá 1:

O Lago do Paranoá está situado em Brasília no Distrito Federal, localizando-se na latitude de 15°48' e longitude de 47°50'. Originou-se pelo represamento das águas do Rio Paranoá,

após a construção da cidade de Brasília em 1960 (fig. 1).

Suas finalidades básicas são aumentar a umidade relativa do ar, diminuir a variação de temperatura e promover recreação para a população. A cidade foi projetada para atender a uma população de 500.000 habitantes, porém, devido ao crescimento populacional ela abriga atualmente mais de 1.000.000, além das cidades satélites.

Com o aumento exagerado da população em um curto espaço de tempo surgiram problemas de poluição no lago, manifestando-se através do "bloom" de algas e do rápido assoreamento, pois o Lago do Paranoá recebe todo o esgoto urbano de Brasília, sendo 80 % despejado "in natura" e 20 % tratado precariamente.

As amostras de sedimento foram colhidas com uma draga de Ekman, em diferentes pontos do lago. As duas amostras do Lago do Paranoá utilizadas neste trabalho são:

Paranoá:

Coletada próxima à barragem, onde a profundidade é de 35 m (ponto A, fig. 1). O sedimento representa a soma das contribuições dos quatro braços do lago. O teor de umidade desta amostra, determinado após a evaporação lenta em laboratório, foi de 80,9 % (19,1 g de sólidos em 100 g de sedimento úmido).

Paranoá 1:

Coletada em uma área do braço A (ponto B, fig. 1), próxima à estação de tratamento de esgoto da Asa Sul, onde a profundidade é de 6 m e o aporte de esgoto muito intenso. O teor de umidade desta amostra foi de 37 %.

Imediatamente após a coleta as amostras foram colocadas em sacos de polietileno hermeticamente fechados, procurando minimizar o tempo de contato com o ar atmosférico. Estes sacos foram previamente mantidos em solução de HNO_3 a 10 % v/v durante 24 horas, lavados diversas vezes com água destilada.

Após a coleta, as amostras foram armazenadas à -18°C e descongeladas apenas imediatamente antes de serem peneiradas em peneira de nylon de 0,5 mm, para remoção de sólidos grosseiros, e submetidas à subseqüentes análises.

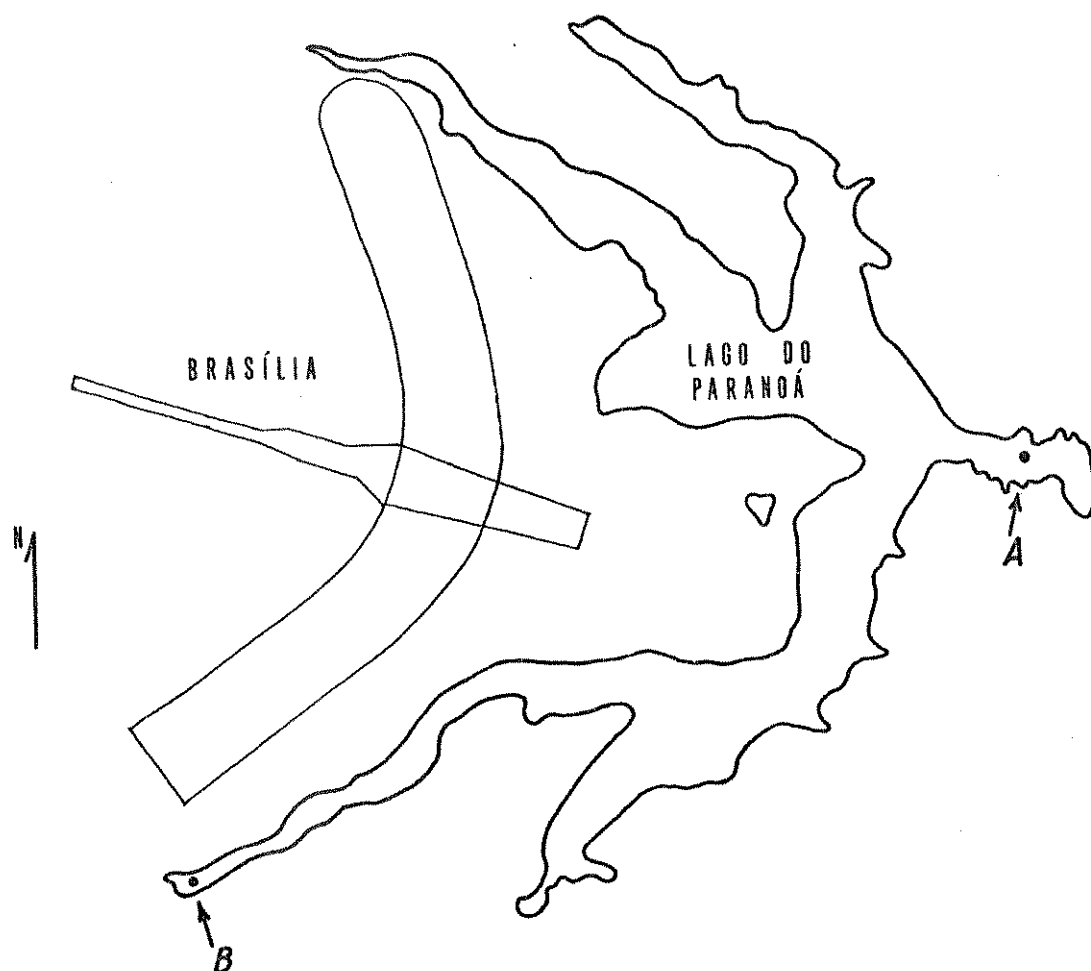


Figura 1: Lago do Paranoá - Brasília (DF).

Tietê:

O Rio Tietê localiza-se no estado de São Paulo, e durante seu percurso atravessa a cidade de São Paulo. A localização aproximada da coleta de amostra é $23^{\circ}30'$ de latitude e $43^{\circ}30'$ de longitude.

A amostra de sedimento do Rio Tietê foi coletada na cidade de São Paulo, ao lado da Rodovia Marginal do Tietê, imediatamente após uma draga ter removido o sedimento do leito do rio.

A amostra foi acondicionada em um recipiente de polietileno rígido. Os demais cuidados referentes à armazenagem e pré-tratamento já foram descritos acima e se aplicam para todos os sedimentos aqui tratados. O teor de umidade da amostra foi de 21,6 %.

Mangue:

A Ilha do Mel está localizada na Baía de Paranaguá, Paraná, cuja latitude é $24^{\circ}30'$ e longitude $48^{\circ}20'$.

As águas da baía recebem o esgoto urbano de pequenas cidades tais como Antonina e Paranaguá, porém a área estuarina é bem reduzida e próxima das cidades, sem influência significativa na composição das águas da baía.

O mangue da Ilha do Mel situa-se numa área de difícil acesso e totalmente desabitada, o que permite supor que a contribuição antropogênica no mangue é mínima.

A amostra foi coletada a uma profundidade de 40 cm da superfície do mangue, procurando assegurar as condições de anoxia. O teor de umidade da amostra Mangue é 51 %.

II.B - Equipamentos

II.B.1 - Voltametria de redissolução anódica

- Polarógrafo EG & C - Princeton Applied Research modelo 264-A
- Eletrodo de gota estática de mercúrio EG & C-PAR, modelo 303 A
- Registrador X-Y EG & C - PAR, modelo RE 0089.

II.B.2 - Espectrofotometria de absorção atômica

- Espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 5000
- Lâmpada de cátodo oco de Cd
- Lâmpada de cátodo oco de Fe .

II.B.3 - Potenciometria

- pH: potenciômetro Digimed, modelo DMPH-3
eletrodo de vidro da Micronal, combinado, modelo
1.305.0034
- Sulfetos: potenciômetro Micronal, modelo B-375.
eletrodo ion-seletivo para S^{2-} da Orion, modelo 94-48
eletrodo de dupla junção da Analion, modelo R684E762,
com solução interna KCl 2M e externa $NaNO_3$ 0,1M

II.B.4 - Fluorescência de raio-X

- Fonte de energia da Phillips, modelo PW 1008/80
- Fonte de raio-X núcleo de Mo da Phillips, modelo PW 2225/20
- Detector de Ge da Ortec, modelo 1113-10220
- Interface SCOPE (sistema de controle e processamento experimental)
- Microcomputador PC-XT da Itautec.

II.B.5 - Termogravimetria

- Analisador termogravimétrico da Du Pont, modelo 1090

II.B.6 - Pipetas

- Micropipeta Gilson, Pipetman, modelo P-1000 (200 - 1000 μ l)
- Micropipeta Eppendorf, modelo M 4710 (10 - 100 μ l)
- Micropipeta Hamilton, modelo 701 RN (10 μ l)

II.C - Sedimento

II.C.1 - Montagem para oxidação de sedimento

Para a oxidação dos sedimentos através da passagem forçada de ar atmosférico, utilizou-se um sistema formado por dois frascos lavadores de gás (figura 2), acoplados a uma trompa de vácuo.

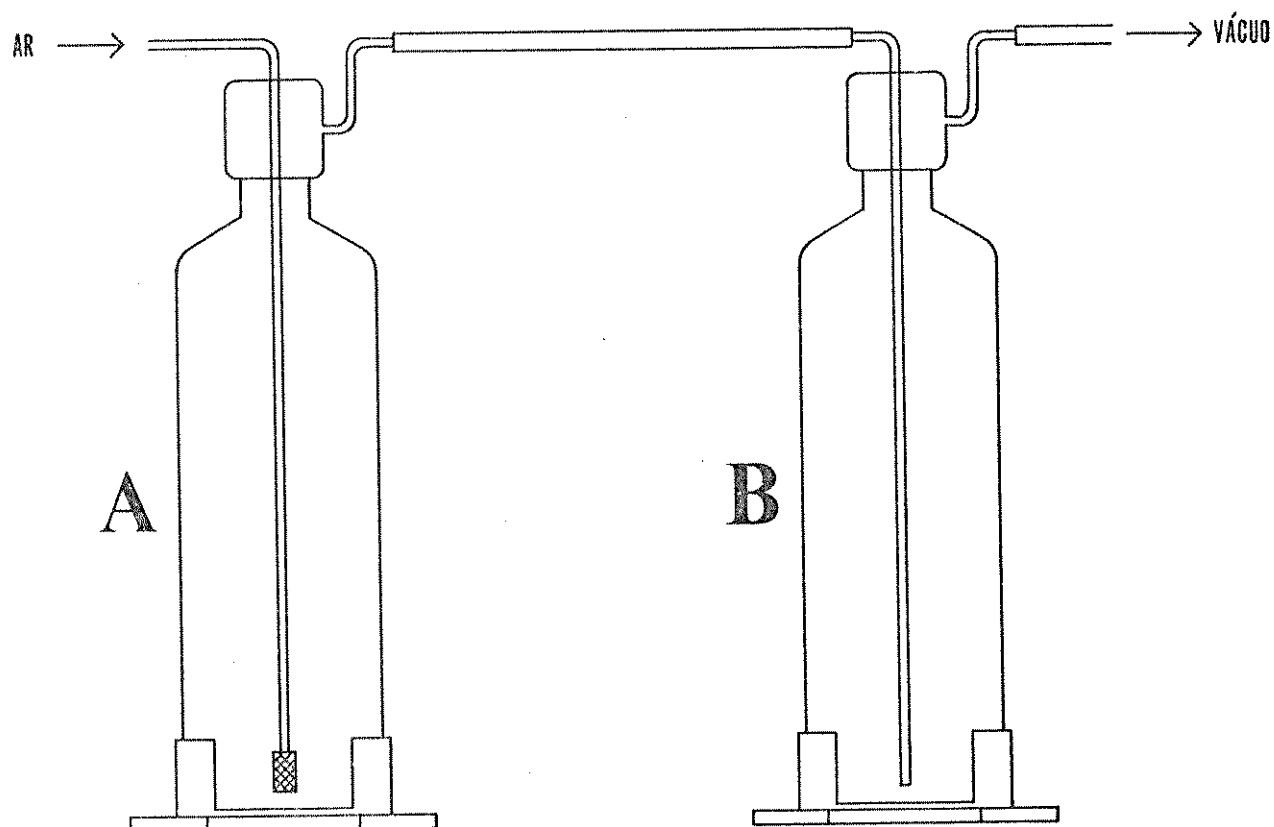


Figura 2: Aparelho para a oxidação de sedimento.

A amostra a ser oxidada foi colocada no frasco lavador de gás B. O frasco A continha 500 ml de água deionizada. Ao fa-

zer-se vácuo sobre o frasco B, o ar atmosférico é forçado a passar através da coluna d'água do frasco A e da amostra no frasco B. A umidificação do ar atmosférico foi necessária para evitar que o teor natural de umidade da amostra fosse alterado.

II.C.2 - Fracionamento das amostras

Alíquotas de 300 g de sedimento, previamente homogeneizadas, foram subdivididas igualmente em duas frações. A primeira fração foi submetida à oxidação pelo ar atmosférico durante 14 dias, enquanto a outra fração foi recongelada para assegurar a condição anóxida do sedimento.

A escolha do tempo de oxidação baseou-se no trabalho de Steneker et alii (1988), onde verificou-se que a oxidação total do material dragado do porto de Rotterdam ocorria em 1 semana.

Nas condições de oxidação dos sedimentos desenvolvidas no laboratório, observou-se que ocorriam alterações mais significativas após 11 dias de operação. A mudança na coloração dos sedimentos, serviu como indicador da oxidação. A escolha de 14 dias de oxidação visava assegurar que, mesmo tratando-se de sedimentos de diferentes origens, todos seriam oxidados de forma semelhante.

Completada a oxidação, as amostras anóxidas e oxidadas, foram subdivididas em 9 frações cada, sendo 8 frações de 15 g e uma de 20 g, a qual destinava-se à determinação de sulfetos voláteis em ácido.

Uma amostra óxida e outra anóxida foram secas ao ar atmosférico para determinação do teor de umidade. Sobre esta massa de sedimento seco foi determinada a porcentagem de material volátil até 1.000 °C, através da análise termogravimétrica. Estes resultados foram comparados com os resultados obtidos pelo método clássico de determinação de matéria orgânica por calcinação na mufla à 600 °C durante 2 horas.

As sete frações restantes de cada tratamento foram submetidas à contaminação por cádmio, na avaliação da partição do cádmio entre a água intersticial e o sedimento.

II.C.3 - Estudo da partição entre a água e o sedimento

As sete amostras de sedimento anóxido e as sete de sedimento óxido, contendo 15 g cada, foram contaminadas simultaneamente com quantidades de 0; 0,5; 1; 2; 5; 10 e 100 mg de cádmio (na forma de nitrato), e o meio tamponado com tampão acetato 0,005M a pH 4,50.

As quantidades de cádmio utilizadas como contaminante abrangem uma enorme faixa de concentração, desde 6 mg l⁻¹ até 1400 mg l⁻¹, o que corresponde a uma relação entre a massa de sedimento seco e a massa de cádmio de 24.000:1 até 30:1.

Após 72 horas de equilíbrio, com frequente agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm durante uma hora, a água intersticial foi recolhida e o sedimento descartado (Edmunds e Bath, 1976; Davis e Leckie, 1978).

Estipulou-se em 72 horas o tempo de equilíbrio, a partir de vários trabalhos mencionados na literatura. Steneker et alii (1988) encontraram um tempo de equilíbrio de 24 horas para o sedimento de porto de Rotterdam. Lietz e Galling (1989) determinaram o equilíbrio de dessorção do cádmio em 8 horas para o sedimento do rio Oker (Alemanha). Tessier et alii (1979) demonstram que o equilíbrio na dessorção do ferro é atingido após 5 horas de extração, e não se altera mesmo após dias de lixiviação.

Experimentos de laboratório com o sedimento Paranoá, estudando a lixiviação do zinco para a água deionizada, verificou-se que o equilíbrio foi atingido após 4 dias de contato, e que em 72 horas, mais de 90 % do equilíbrio já haviam sido atingido.

O cádmio contido na água intersticial, foi analisado através da espectrofotometria de absorção atômica e da voltametria de redissolução anódica .

II.D - Determinação dos sulfetos voláteis em ácido (SVA).

II.D.1 - Aparelho para a extração de SVA

Para extração dos sulfetos voláteis em ácido (SVA) foi construído um aparelho similar ao descrito por Zhabina e Volkov (1978), porém, com algumas adaptações (figura 3).

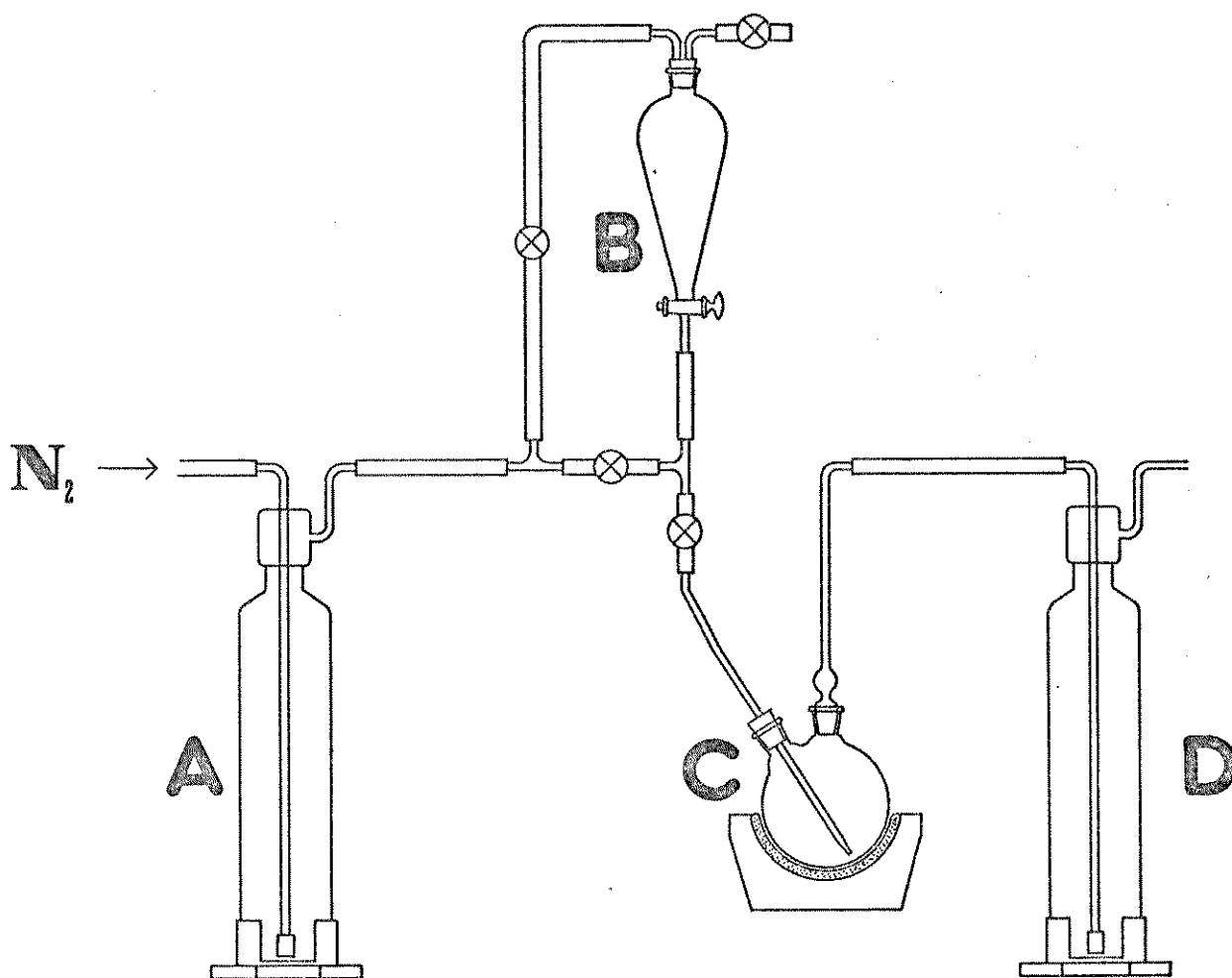


Figura 3: Aparelho de extração de sulfetos voláteis em ácido. Os detalhes encontram-se no texto.

O aparelho é constituído por um balão de duas bocas (C), que funciona como um reator, um frasco lavador de gás de 500 ml (A) com água deionizada e deaerada, para umidificar o fluxo de N_2 . Um frasco lavador de gás (D) com 500 ml de SAOB II a 10 % v/v, um funil de separação (B) contendo 80 ml de HCl 1,5 M, quatro válvulas para controlar o fluxo de N_2 e uma manta térmica para o aquecimento do reator.

II.D.2 - Procedimento de extração do SVA.

O ácido clorídrico e a solução da SAOB II, previamente colocados no aparelho de extração de SVA, foram purgados com N_2 durante 30 minutos para remover o oxigênio dissolvido.

Uma amostra contendo 20 g de sedimento úmido foi colocada no balão de duas bocas (C) e o sistema purgado novamente durante 15 minutos para remover o ar atmosférico que entrou durante a manipulação da amostra. Durante toda a extração manteve-se o fluxo de N_2 no sistema.

A extração iniciou-se com a adição do HCl ao sedimento, e durante 30 minutos o sistema foi mantido à temperatura ambiente. Após este tempo, o reator foi aquecido até atingir o ponto de ebulição da mistura e deixado esfriar até que completasse 60 minutos de extração.

Os sulfetos voláteis em ácido extraídos do reator foram carregados pelo fluxo de N_2 até o frasco lavador de gás (D) onde foram sequestrados pela solução de SAOB II.

Para avaliar a eficiência da extração, bem como o método de quantificação, recorreu-se a um experimento de recuperação de sulfeto. O sedimento foi substituído por 20 g de solução de Na_2S de concentração conhecida. Os resultados mostraram uma recuperação de 90 % do sulfeto adicionado.

II.E - Métodos analíticos empregados

II.E.1 - Voltametria de redissolução anódica

A voltametria de redissolução anódica - ASV (do inglês anodic stripping voltametry), tem como característica principal a quantificação de espécies eletroativas em solução. É fundamentalmente uma técnica de análise de traços de metais.

O método consiste em aplicar um potencial suficientemente negativo, para promover a eletrodeposição do cádmio no eletrodo de gota pendente de mercúrio. A fração eletrodepositada é composta principalmente pelo metal livre e pelos complexos eletroativos, orgânicos e inorgânicos, presentes na solução. O cádmio quantificado através da ASV foi denominado, cádmio eletroativo (Cd_e).

A aplicação de uma varredura de potencial sobre o eletrodo, tornando-o mais positivo, promove a dissolução eletrolítica do cádmio depositado, ao atingir seu potencial de redução. A variação de corrente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, devido à oxidação do metal eletrodepositado, é registrada em função da variação do potencial.

A corrente medida, quando o metal atinge seu potencial de redução, é proporcional à área do eletrodo, ao tempo de deposição e à concentração do metal em solução. Utilizando o mesmo

tempo de deposição e o mesmo tamanho para as gotas de mercúrio, eliminam-se duas variáveis e os resultados obtidos tornam-se funções da concentração.

A escolha dos parâmetros de trabalho baseou-se no trabalho de Rath (1986) e na investigação pessoal, visando adequar o aparelho ao nível de análise requerido por este estudo. Os parâmetros utilizados na quantificação do Cd_e em solução, na água intersticial dos sedimentos, foram:

- Voltametria de redissolução anódica (ASV)

Modalidade:	PD (pulso diferencial)
Eletrodo de trabalho:	EGPM (gota pendente de Hg)
Eletrodo de referência:	Ag/AgCl (saturado com KCl)
Eletrodo auxiliar:	Pt
Área do eletrodo:	$2,20 \pm 0,5 \text{ mm}^2$ (gota média)
Sensibilidade:	500 nA a 10 μ A
Volume da célula:	10 ml
Potencial de deposição:	-0,90 V
Potencial de varredura:	-0,90 V a -0,20 V
Velocidade de varredura:	5 mV s ⁻¹
Amplitude do pulso:	50 mV
Tempo de deposição:	90 s
Tempo de equilíbrio:	30 s
Tempo de deaeração:	480 s
Eletrólito:	NaAc/HAc 0,1 M

O potencial de meia onda do cádmio no tampão utilizado é $-0,65$ V, e o potencial de deposição escolhido foi de apenas $-0,90$ V, porque em potencial mais negativo, onde ocorreria uma deposição mais eficiente do cádmio, ocorreria a deposição do zinco, o qual está presente em grande quantidade nas amostras, provocando a saturação da gota de mercúrio e conseqüentemente um erro significativo nas determinações de cádmio.

II.E.2 - Espectrofotometria de absorção atômica

A espectrofotometria de absorção atômica - AAS (do inglês atomic absorption spectrophotometry), foi utilizada neste trabalho para a quantificação de ferro total e de cádmio total (Cd_t) na água intersticial dos sedimentos. A faixa de trabalho foi de $20 \mu\text{g Kg}^{-1}$ até $500 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para o cádmio e de $200 \mu\text{g Kg}^{-1}$ até $1000 \mu\text{g Kg}^{-1}$ para ferro.

Utilizou-se o método da curva de calibração na quantificação dos metais. A curva de calibração obtida para o cádmio é representada pela equação da reta $y = a + bx$, cujos parâmetros estatísticos são $a = 2,63 \times 10^{-4}$, $b = 2,00 \times 10^{-3}$ e $r = 0,9993$. Para o ferro, a equação da reta apresentou os seguintes parâmetros estatísticos $a = 0,05$, $b = 1,07 \times 10^{-3}$ e $r = 0,9999$.

A maioria dos parâmetros de trabalho são pré-estabelecidos pelo fabricante do equipamento, outros foram selecionados em função do melhor rendimento do aparelho. Os parâmetros utilizados foram:

Lâmpada:	Cd (cátodo oco) e	Fe (cátodo oco)
Corrente:	4 mA	30 mA
Fenda:	0,7 mm	0,2 mm
Chama:	ar - 34	ar - 30
(vazão relativa)	acetileno - 21	acetileno - 20
Nebulizador:	pérola (bead)	pérola
Compr. de onda:	228,8 nm	248,3 nm
Nº de leituras:	3	3
Tempo de amostragem:	0,5 s	0,5 s
Meio iônico:	HNO ₃ 0,1 M	HNO ₃ 0,1 M

A força iônica do meio foi mantida constante através da diluição das amostras de água intersticial em ácido nítrico.

II.E.3 - Potenciometria

A quantificação de sulfetos voláteis em ácido foi feita através da titulação potenciométrica. Aliquotas de 50 ml da solução de SAOB II, contendo o SVA extraído do sedimento, foram pipetadas em triplicata, e tituladas potenciometricamente com Pb(NO₃)₂ 0,01 M.

Sabendo-se que a complexação do titulante pelo sulfeto é influenciada pelo pH devido à protonação do ligante, procedeu-se às titulações em meio tamponado por SAOB II a pH 13,40.

A titulação foi monitorada através de um eletrodo íon-seletivo para sulfeto, como eletrodo de trabalho, e um eletrodo

de dupla junção como eletrodo de referência. O ponto final das curvas de titulação, foi calculado através do método da segunda derivada.

II.E.4 - Fluorescência de raio-X

Amostras de sedimento seco foram compactadas mecanicamente visando dar-lhes a forma de pastilhas de 1 cm de diâmetro. Estas pastilhas foram analisadas através da fluorescência de raio-X.

A fluorescência de raio-X consiste numa análise multielementar, não destrutiva e rápida, capaz de informar a proporção quantitativa entre os elementos presentes em uma amostra.

O método consiste em submeter a amostra sólida a um feixe de raios-X, na câmara de excitação. Os fótons de alta energia provenientes do cátodo, removem elétrons dos orbitais mais próximos ao núcleo dos átomos da amostra, formando íons excitados. As transições eletrônicas de orbitais de maior energia para o orbital vazio próximo ao núcleo, geram emissões na região do raio-X, específicas para cada elemento químico.

As radiações são contadas através do espectrômetro multi-canal e registradas como um espectro, onde é mostrada a altura relativa dos picos em função da energia aplicada. A altura dos picos é proporcional ao número de contagens do pico principal, e referem-se aos vários elementos químicos presentes na amostra.

II.E.5 - Termogravimetria

A análise termogravimétrica consistiu em submeter 10 mg de amostra ao aquecimento, em atmosfera inerte, determinando a perda de massa em função da temperatura.

A finalidade desta análise foi quantificar a porcentagem do sedimento que se volatiliza com o aquecimento até 1.000 °C, a uma velocidade de 10 °C min⁻¹. Nesta faixa de temperatura o principal produto volatilizado é a matéria orgânica, o que torna este método bastante seguro e rápido em relação ao método clássico de calcinação da amostra em mufla à 600 °C, durante 2 horas.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.A - Teor de matéria orgânica nos sedimentos

A utilização da análise termogravimétrica como método rápido e seguro na quantificação da matéria orgânica constitui-se numa inovação em relação ao método clássico de determinação da matéria orgânica por calcinação (Battiston et alii, 1989; Schouten e Rang, 1989).

As curvas da figura 4 mostram os resultados obtidos para o sedimento Paranoá, óxido e anóxido. As amostras foram mantidas em dessecador durante 10 dias para remover a umidade. No entanto, a amostra Paranoá anóxido apresentou 2,2 % de umidade e a amostra Paranoá óxido 2,8 %, mostradas nas curvas 1 e 2, respectivamente, durante o aquecimento até 100 °C. Na faixa de temperatura entre 100 °C e 350 °C ocorre uma perda de 7,0 % na massa do sedimento Paranoá anóxido, e de 7,8 % na do Paranoá óxido, perda esta que corresponde à água de oclusão.

Acima de 350 °C ocorre a sublimação de matéria orgânica, hidróxidos, carbonatos e alguns sulfetos. As amostras Paranoá perderam, nesta faixa de temperatura, 10 % da massa inicial do sedimento anóxido e 11 % da massa do óxido.

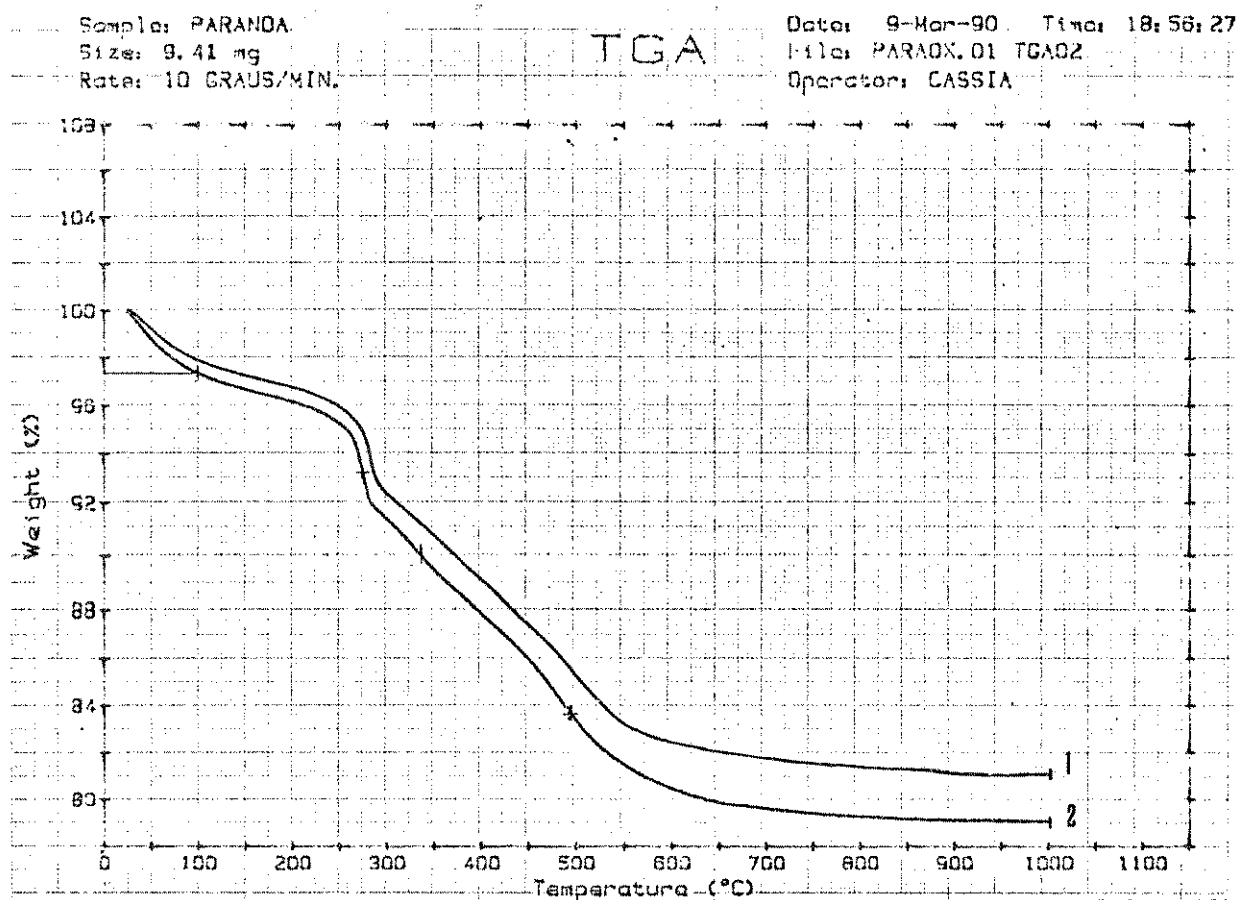


Figura 4: Perda de massa durante o aquecimento dos sedimentos Paranoá anóxico (1) e Paranoá óxido (2).

As curvas referentes à perda de massa das outras amostras de sedimentos, embora em diferentes proporções, assemelham-se às curvas do sedimento Paranoá. Estas curvas mostram que não houve perdas significativas na matéria orgânica presente nas amostras, durante o processo oxidativo a que foram submetidas. A pequena diferença entre o comportamento da amostra anóxida e o da óxida, mostrada na figura 4, foi também observada para os demais sedimentos, guardando-se as devidas proporções entre eles.

As amostras submetidas à oxidação apresentam, aparentemente, uma perda maior de peso do que as amostras anóxicas. Isto pode ser devido ao fato que, durante a oxidação, o pH das amostras decresceu em até cinco ordens de magnitude (ver tabela IV), provocando uma possível solubilização de alguns metais do sedimento, bem como a possível perda de ácidos fracos voláteis.

A tabela III compara os resultados obtidos na quantificação da matéria orgânica através de método de análise termogravimétrica, com aqueles obtidos na quantificação da matéria orgânica por calcinação na mufla.

III.B - Teor de sulfetos voláteis em ácido

Os sulfetos presente nos sedimentos originam-se principalmente da diagênese da matéria orgânica, através de processos mediados biologicamente. Estes processos geram, além do sulfeto, uma grande diversidade de espécies de enxofre. Dentre estas diversas formas reduzidas, as que forem solúveis em ácido forte são chamados de sulfetos voláteis em ácido (SVA).

O método de quantificação de SVA consiste em converter os sulfetos em H_2S , que é então arrastado até a solução de SAOB II. A quantificação do SVA é operacional. Ou seja, está diretamente relacionada à molaridade do ácido utilizado, ao aquecimento, à agitação e outras variáveis experimentais (Rapin et alii, 1986).

A literatura é bastante ampla no tocante a molaridade e a espécie do ácido utilizado na extração do SVA. Utiliza-se desde H_2SO_4 18 M (Delaune e Smith, 1985), HCl 9 M (Hsieh e Yang, 1989), HCl 6 M (Di Toro et alii, 1990), HCl 1 M (Hordijk et alii, 1989), até HCl 0,5 M (Cutter e Velinsky, 1988). Neste trabalho utilizou-se HCl 1,5 M conforme o método descrito por Zhabina e Volkov (1978).

Os resultados obtidos na quantificação do SVA, estão também mostrados na tabela III.

Tabela III: Teor de matéria orgânica, SVA e umidade nos sedimentos óxidos e anóxidos estudados

AMOSTRA	MATÉRIA ORGÂNICA (%)		SULFETOS ($mg\ S\ Kg^{-1}$)		UMIDADE (%)
	TGA	600°C	SED SECO	SED UMIDO	
Paranoá-anóxido	16,8	16,2	3.240	726	80,9
-óxido	18,2	19,1	ND	ND	80,9
Mangue-anóxido	8,0	10,7	1.350	613	51,0
-óxido	9,0	11,7	ND	ND	51,0
Tietê-anóxido	2,0	1,9	510	392	21,6
-óxido	2,1	1,9	ND	ND	21,6
Paranoá 1-anóxido	14,6	-	ND	ND	37,0
-óxido	14,6	-	ND	ND	37,0

ND < 60 $mg\ S\ Kg^{-1}$ sedimento seco ou 25 $mg\ S\ Kg^{-1}$ sed. úmido

III.C - Influência da oxidação na matriz do sedimento.

Para verificar a extensão das possíveis alterações provocadas pela oxidação do sedimento nos constituintes da matriz, procedeu-se a análise dos sedimentos através da fluorescência de raio-X (Toussaint et alii, 1986; Battiston et alii, 1989).

Comparando-se os espectros de sedimentos de mesma origem que receberam tratamentos diferentes, notou-se uma ligeira diminuição na abundância relativa de alguns metais na amostra óxida, em comparação com a anóxida. Dentre estes, o principal foi o ferro.

Os espectros de fluorescência de raio-X do sedimento Paranoá, óxido e anóxido, mostrados na figura 5 exemplificam as alterações provocadas pela oxidação. Este comportamento também foi observado para os demais sedimentos estudados. A observação dos espectros permite deduzir que a alteração mais significativa que a oxidação promoveu nos sedimentos foi a oxidação dos sulfetos, uma vez que os teores de matéria orgânica, umidade e composição da matriz praticamente não foram alterados, conforme mostrado na tabela III.

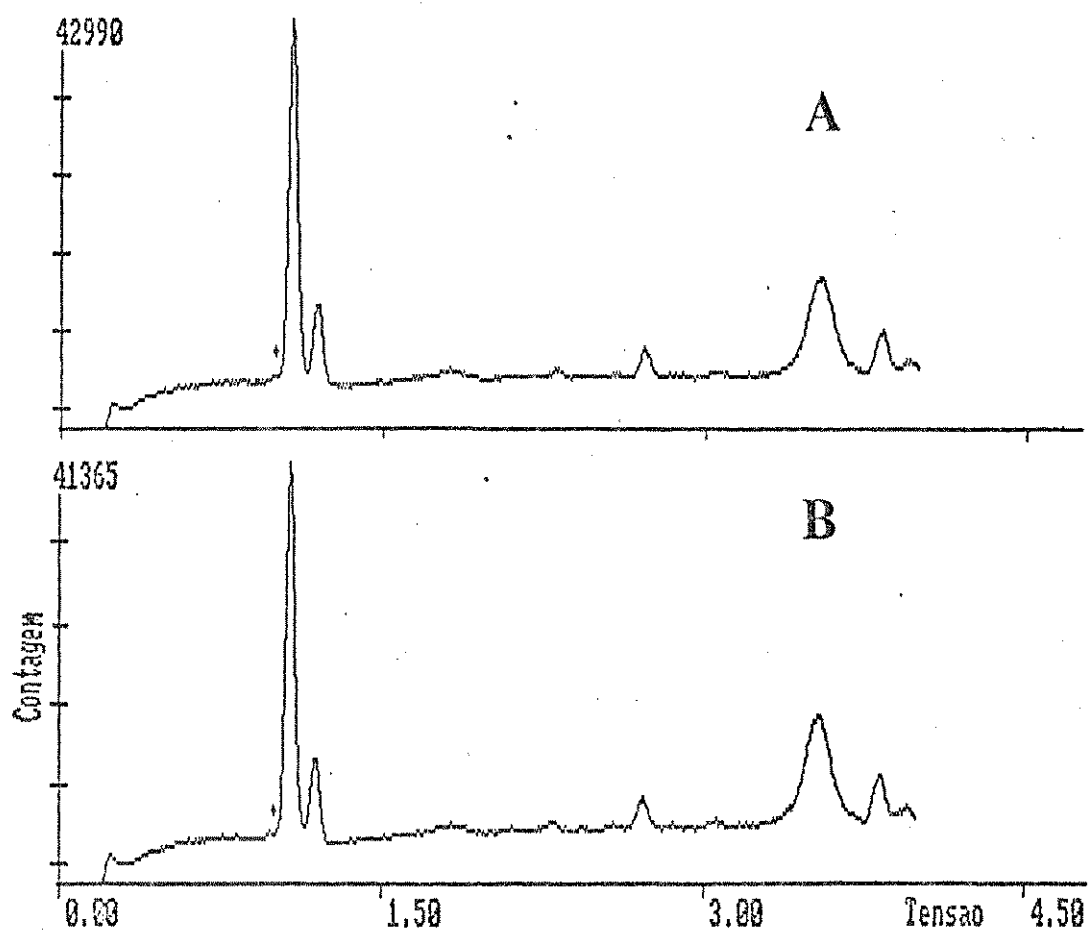
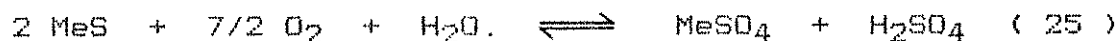


Figura 5: Espectros de fluorescência de raio-X obtidos para os sedimentos do Paranoá anóxico (A) e Paranoá óxido (B).

III.D - Variações no pH nas suspensões dos sedimentos.

O processo oxidativo pode alterar o pH nas suspensões dos sedimentos. O contato do oxigênio com a amostra promove a

oxidação dos sulfetos (O'Neill, 1985), de acordo com a equação 25, onde MeS corresponde a um sulfeto metálico qualquer:



Possivelmente a variação de pH apresentada pelas suspensões é o resultado da formação do ácido sulfúrico. As variações de pH devido a oxidação das amostras estudadas estão apresentadas na tabela IV.

Tabela IV: Valores de pH nas suspensões dos sedimentos, antes e depois da oxidação.

AMOSTRA	ANÓXIDA	ÓXIDA
Paranoá	5,72	3,44
Tietê	5,82	4,67
Mangue	6,81	1,83
Paranoá 1	6,50	5,89

Estas variações são similares àquelas observadas por Delaune e Smith (1985), após 81 dias de oxidação de sedimentos marinhos e de um sedimento lacustre.

No estudo de partição do cádmio entre os sedimentos e a água intersticial fez-se o uso do tampão acetato 0,005 M (pH 4,50) visando tornar as condições do meio similar para todos os sedimentos. Neste pH, a química de solução do cádmio reduz-se à

da espécie predominante, isto é, a do íon Cd^{2+} , uma vez que o complexo formado pelo cádmio com acetato apresenta uma baixa constante de formação ($K_1 = 10^{1,61} \text{ l mol}^{-1}$ (Sillén e Martell, 1971)).

O cádmio associa-se fracamente aos óxidos de ferro e manganês, sendo encontrado principalmente na forma lábil (Morrisson et alii, 1989). Segundo Lion et alii (1982) nesta faixa de pH, a adsorção de cádmio nos óxidos de sedimento estuarino é de 20 %, e aumenta linearmente em função do aumento do pH.

As condições de pH mantiveram-se praticamente constantes ao longo da adição de quantidades crescentes de cádmio conforme mostra a figura 6:

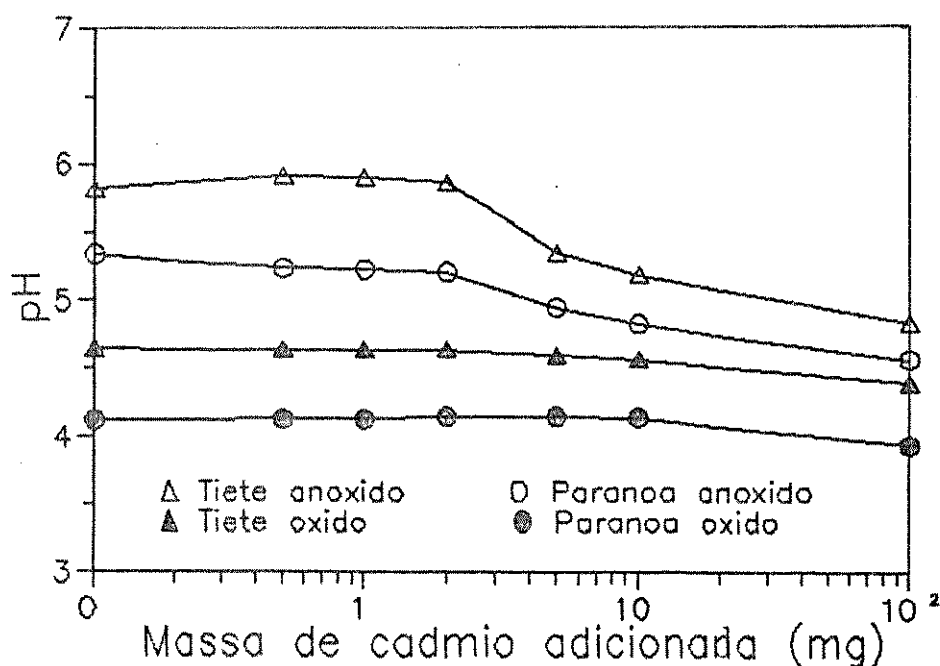


Figura 6: Variações no pH em função da adição de cádmio nas suspensões dos sedimentos Tieté e Paranoá.

III.E - Influência da oxidação na capacidade de adsorção de cádmio nos sedimentos.

III.E.1 - Sedimento Paranoá

A partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial foi considerada neste trabalho como uma ferramenta apropriada para se avaliar a capacidade de adsorção dos sedimentos, e, indiretamente, prever a biodisponibilidade do cádmio à comunidade benthica. Como forma de determinar a capacidade de adsorção dos diversos sedimentos foram determinadas as concentrações de Cd_t na água intersticial dos sedimentos via AAS.

A figura 7 mostra o comportamento das amostras de sedimento Paranoá, óxidas e anóxidas, diante da contaminação por cádmio. Para a apresentação gráfica dos resultados obtidos adotou-se uma forma padronizada para todas as suspensões dos sedimentos, conforme descrito abaixo.

No eixo das ordenadas são apresentados os valores logarítmicos do percentual de metal total (Cd_t) na água intersticial. Este percentual foi obtido pela relação entre a concentração do metal na água intersticial e a concentração total do metal adicionado à suspensão. O eixo das abscissas apresenta os valores logarítmicos da massa de cádmio adicionada à suspensão, normalizada pela massa de sedimento seco.

A curva Paranoá óxido da figura 7, praticamente paralela ao eixo das abscissas, mostra que a medida em que se adiciona cádmio à suspensão do sedimento observa-se, o aumento proporcional na concentração de Cd_t na água intersticial, mantendo praticamente a mesma porcentagem entre o metal que está em solução e o que foi adsorvido pela suspensão.

A curva Paranoá anóxido da figura 7; que assemelha-se a uma curva de titulação clássica da química de solução, mostra inicialmente que, embora a concentração de cádmio adicionado à suspensão do sedimento tenha aumentado, a concentração de Cd_t permanece praticamente constante. A medida em que mais cádmio é adicionado à suspensão, e a capacidade de adsorção do sedimento começa a ser superada, observa-se um crescimento acentuado na concentração de Cd_t em solução.

Após a inflexão, a curva mostra que o comportamento do sedimento anóxido torna-se semelhante ao do óxido, aumentando a concentração de Cd_t em solução linearmente a medida em que aumenta a massa de cádmio adicionada à suspensão do sedimento.

Analisando as curvas da figura 7, observa-se que para concentrações inferiores a $1.650 \text{ mg Cd Kg}^{-1}$ de sedimento seco, as amostras anóxidas mostraram uma capacidade de adsorver 99,9 % do metal adicionado. Acima desta concentração, a capacidade adsorptiva do sedimento diminui drasticamente, indicando que ocorreu uma saturação dos sítios de adsorção do sedimento. Este fato faz com que a curva A da figura 7 seja na verdade, uma representação gráfica da "titulação" do sedimento pelo cádmio.

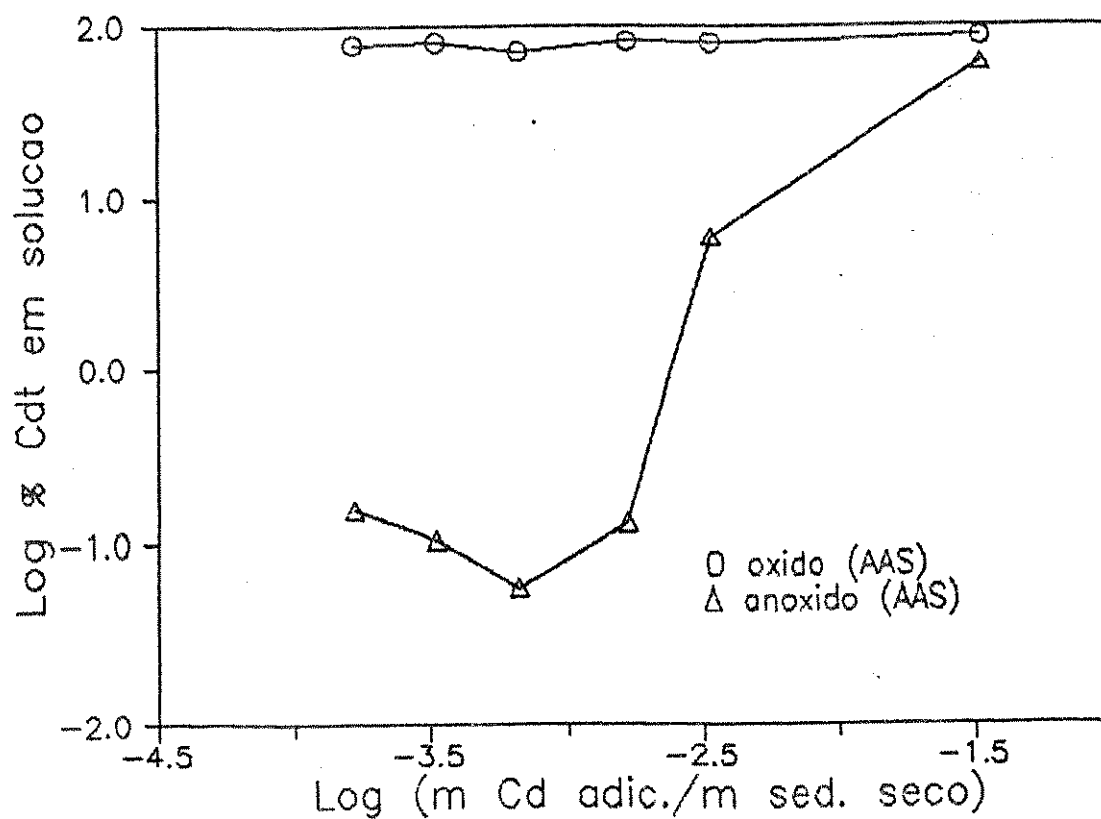


Figura 7: Variação na concentração de cádmio na água intersticial da suspensão do sedimento Paranoá em função da adição do metal.

A concentração de cádmio total (Cd_t) em solução na água intersticial do sedimento Paranoá óxido foi superior, em até 3 ordens de magnitude, à concentração observada para o sedimento anóxido. A fase sólida do sedimento óxido apresentou uma capacidade de adsorver apenas 21 % dos 500 μg de cádmio inicialmente adicionados à suspensão do sedimento. Porém, para as alíquotas que receberam quantidades maiores de cádmio, observa-se um de-

créscimo linear na capacidade de adsorção em função do aumento da concentração do metal.

Sob o ponto de vista da composição química do sedimento, a diferença fundamental entre as amostras óxidas e as anóxicas está na concentração de SVA, conforme mostrado anteriormente. O tratamento diferenciado que receberam fez com que as amostras submetidas à oxidação apresentassem uma concentração de SVA abaixo do limite de detecção (60 mg S Kg^{-1}), enquanto que nas amostras anóxicas esta concentração foi de $3.240 \text{ mg S Kg}^{-1}$ de sedimento seco.

A capacidade de adsorção mostrada pelo sedimento oxidado representa a contribuição dos outros constituintes do sedimento, principalmente da matéria orgânica.

III.E.2 - Sedimento Mangue

As análises de cádmio (Cd_t) na água intersticial das suspensões do sedimento Mangue óxido via AAS, apresentaram respostas indicando que 160 % do cádmio adicionado permaneceram em solução, como pode ser visto na figura 8. A possibilidade desta interferência ser devida à concentração basal de cádmio contida no sedimento foi descartada porque verificou-se que a magnificação não variou, diante das adições de 0,5 mg de cádmio (6,6 ppm) até 100 mg de cádmio (1340 ppm). Além do que, a concentração basal de cádmio na água intersticial da amostra de sedimento não contaminada com cádmio (branco), foi de apenas 0,4 ppm.

Na determinação do cádmio (Cd_t) na água intersticial das suspensões do sedimento Mangue anóxico, verificou-se que o comportamento deste sedimento foi similar ao comportamento do sedimento Paranoá. Aproximadamente 98 % do cádmio inicialmente adicionados ao sedimento foram adsorvidos, e a medida em que mais cádmio foi adicionado ao sedimento a capacidade de adsorção foi superada, como mostra a figura 8.

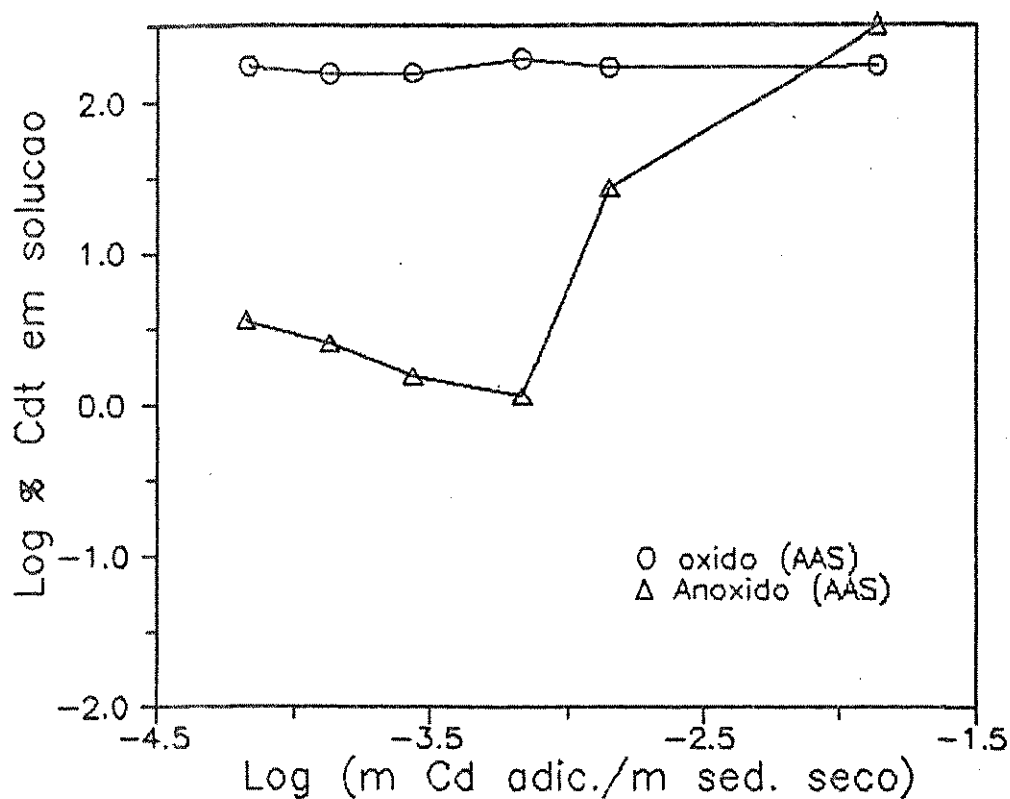


Figura 8: Variação na concentração de cádmio na água intersticial da suspensão do sedimento Mangue em função da adição do metal

Verifica-se que para a última amostra do sedimento anóxico, aproximadamente 200 % do cádmio adicionado permaneceram em solução, mostrando que a interferência manifestou-se também sobre o sedimento anóxico.

Assumindo-se que esta interferência manifestou-se igualmente nas amostras óxidas e anóxicas, é possível inferir que a diferença no comportamento observada para os sedimentos, de mais de duas ordens de magnitude, está relacionada com a concentração de SVA presente nos sedimentos.

A concentração de SVA nas amostras de sedimento anóxico foi de $1.350 \text{ mg S Kg}^{-1}$ de sedimento seco, enquanto que para o sedimento oxidado a concentração ficou abaixo do limite de detecção.

III.E.3 - Sedimento Tietê

O sedimento Tietê anóxico, que apresentava uma concentração de SVA de 510 mg S Kg^{-1} de sedimento seco, também mostrou uma concentração de sulfeto abaixo do limite de detecção após a oxidação. Com exceção do SVA, que foi oxidado, e do teor de ferro, que mostrou uma ligeira solubilização, a oxidação do sedimento não alterou significativamente a composição da matriz.

Na determinação da capacidade de adsorção do sedimento Tietê, observou-se que cerca de 98 % do cádmio inicialmente adicionado à suspensão contendo o sedimento anóxico foram adsorvidos. Esta capacidade de adsorção se manteve até que a concen-

tração do metal na suspensão atingisse $430 \text{ mg Cd Kg}^{-1}$ de sedimento seco. Acima desta concentração, a capacidade de adsorção do sedimento diminui percentualmente, chegando a adsorver apenas 10 % do metal quando a concentração do metal atinge $9.000 \text{ mg Cd Kg}^{-1}$ de sedimento seco (fig. 9).

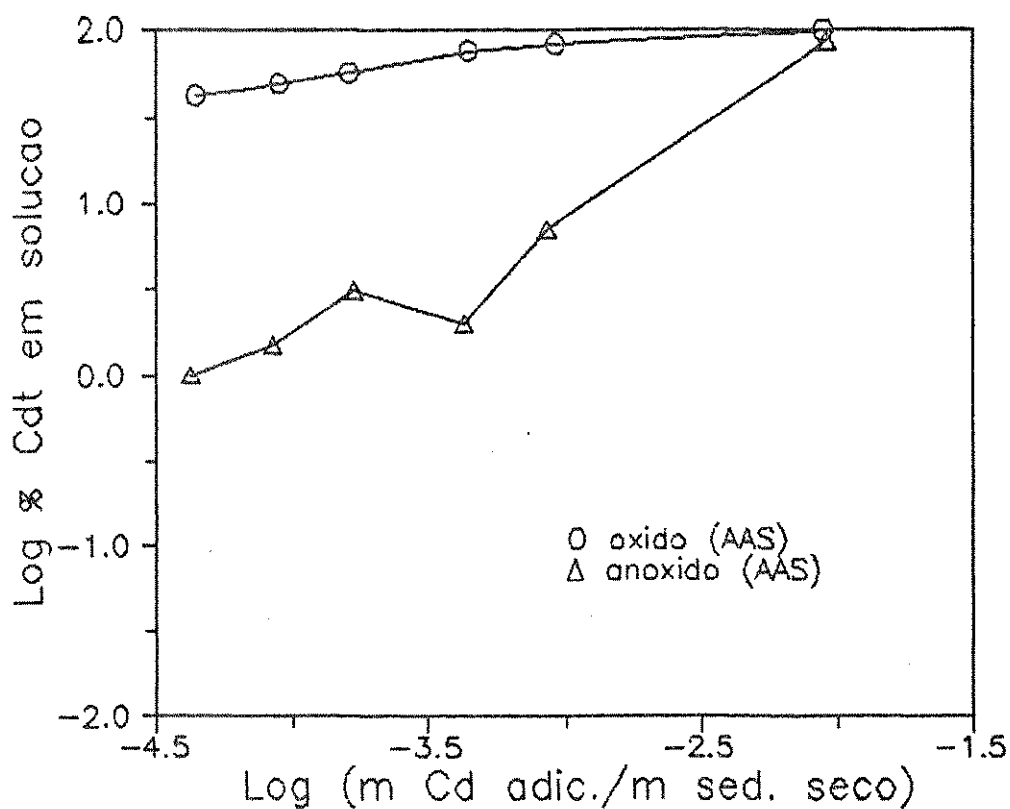


Figura 9: Variação na concentração de cádmio na água intersticial da suspensão do sedimento Tietê em função da adição do metal.

Como consequência da perda da capacidade de adsorção, a concentração de Cd_t na água intersticial do sedimento Tietê óxido foi superior, em pouco mais de uma ordem de magnitude, àquela mostrada pelas cinco primeiras amostras do sedimento Tietê anóxido.

A determinação da capacidade de adsorção, na ausência de sulfetos, reflete a contribuição dos outros adsorventes constituintes da matriz, que chegam a adsorver 50 % do cádmio inicialmente adicionado, como mostra a figura 9.

III.E.4 - Sedimento Paranoá 1

Para efeito de comparação, os três sedimentos já descritos neste trabalho foram colocados em ordem decrescente de SVA e de matéria orgânica. Como resultado, a diferença na capacidade de adsorção entre os sedimentos anóxidos e os óxidos acompanha este decréscimo.

O sedimento Paranoá, cujo teor de matéria orgânica era 16,8 % e de SVA 3.240 mg Kg^{-1} (tabela III), apresentou uma diferença de mais de 3 ordens de magnitude entre na capacidade de adsorção das amostras oxidadas e anoxidadas. O sedimento Mangue apresentou uma diferença de aproximadamente 2 ordens de magnitude (teores de matéria orgânica e SVA 8,0 % e 1.350 mg Kg^{-1} , respectivamente). Para o sedimento Tietê, contendo 2,0 % de matéria orgânica e 510 mg S Kg^{-1} (tabela III), a diferença foi de pouco mais de 1 ordem de magnitude.

Esta observação permite que sejam levantadas algumas hipóteses sobre o grau de participação de cada uma destas fases no controle da partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial. A primeira hipótese, já considerada neste trabalho, sugere que o responsável por este controle seja o SVA. A segunda hipótese, constantemente avaliada pela literatura, sugere que a matéria orgânica é que estaria controlando a partição do cádmio. A terceira hipótese a ser considerada, sugere que ambas as fases atuam neste controle.

A utilização de um sedimento cuja composição de SVA e de matéria orgânica seja contrastante com a dos outros sedimentos, permite avaliar a participação destas fases no controle da partição do cádmio. Dentre as amostras de sedimento à disposição, a que se enquadrou neste aspecto foi a do Paranoá 1, por apresentar alto teor de matéria orgânica (14,6 %) e baixa concentração de SVA (abaixo de 60 mg S Kg^{-1}).

Dentre as amostras de sedimento à disposição, nenhuma apresentava elevada concentração de SVA e baixo teor de matéria orgânica. Este fato impossibilitou a avaliação do SVA na ausência de matéria orgânica, uma vez que a remoção da mesma dos sedimentos, alteraria significativamente a composição da matriz.

O comportamento do sedimento Paranoá 1, perante a contaminação por cádmio adotada neste trabalho, confirmou a hipótese levantada inicialmente, ou seja, a de que a partição do cádmio é controlada pela presença de SVA, conforme mostra a figura 10.

As amostras anóxicas adsorveram 90 % do cádmio inicialmente adicionado, diminuindo progressivamente a porcentagem de

metal adsorvido à medida em que a concentração de cádmio aumentou. A última adição, de 100 mg, praticamente permaneceu em solução, sendo adsorvidos apenas 1 % do cádmio adicionado.

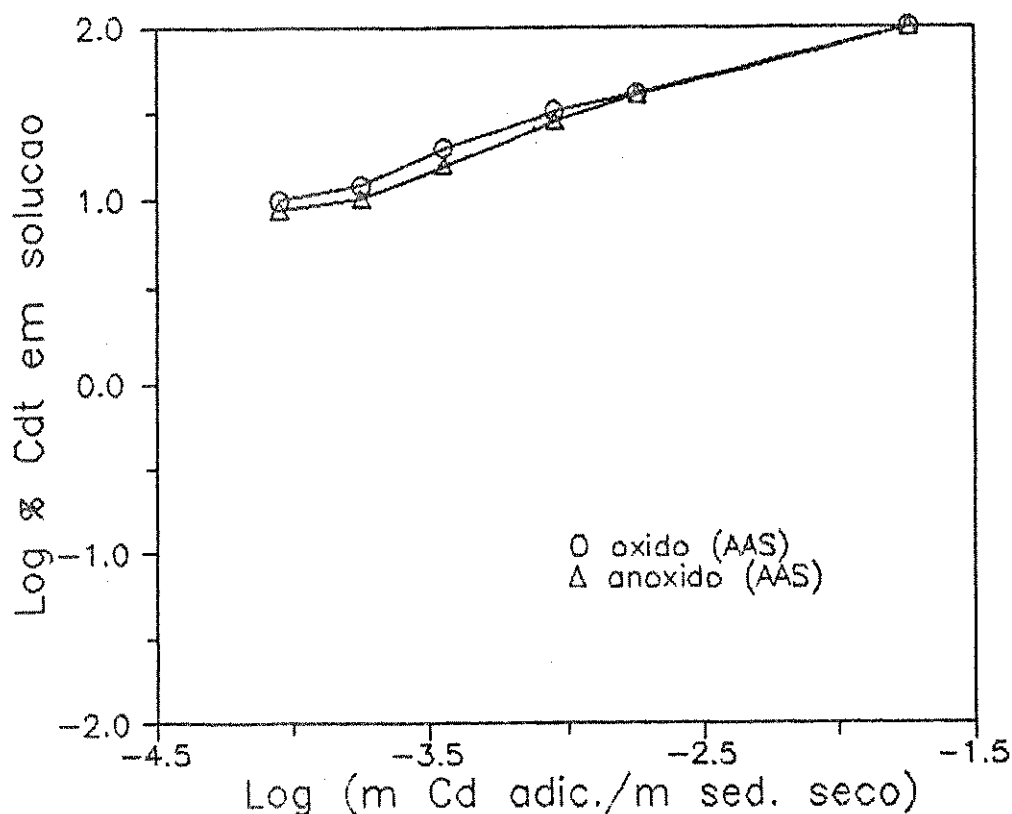


Figura 10: Variação na concentração de cádmio na água intersticial da suspensão do sedimento Paranoá 1 em função da adição do metal.

O comportamento do sedimento Paranoá 1 óxido, não mostrou variação significativa em relação ao comportamento das amostras anóxicas, apresentando praticamente os mesmos resultados da partição do cádmio entre a água intersticial e o sedimento anóxi-

do. A comparação entre as curvas da figura 10 mostra que o processo oxidativo praticamente não alterou o comportamento das amostras deste sedimento que continha pouco ou nenhum sulfeto, permitindo deduzir que a oxidação do sedimento remove principalmente o sulfeto.

Os dados referentes ao teor de matéria orgânica (tabela III), não mostraram uma correlação significativa com os dados referentes à perda da capacidade de adsorção (tabela V).

III.F - Especificação química do cádmio

Muitos dos estudos desenvolvidos utilizando-se amostras naturais fundamentam-se na determinação da concentração total dos metais. O uso da concentração total na avaliação dos efeitos deletérios de um metal implica em assumir que as várias formas do metal apresentem igual impacto sobre o meio ambiente.

Porém, já é conhecido que os efeitos tóxicos de certos metais em microorganismos não estão relacionados com sua concentração total, mas sim com a fração iônica dos mesmos (Jardim, 1983).

Os sedimentos são constituídos por diversas fases geoquimicamente diferentes, que podem atuar como um reservatório de metais. A determinação analítica da distribuição dos metais entre as fases do sedimento tem sido estudada através da extração seletiva.

A aplicação dos métodos extrativos utilizando reagentes extratores de simples ou múltipla seletividade, cresceu rapidamente, como pode ser evidenciado pela quantidade de artigos publicados recentemente. A difusão do uso da extração seletiva na análise de sedimentos fez com que inúmeros procedimentos de extração sequencial diferentes fossem desenvolvidos (Lion et alii, 1982; Nakhshina, 1985; Rapin et alii, 1986; Aualiita e Pickering, 1988; Fu et alii, 1989).

Dentre os vários procedimentos existentes, o que mais se destacou foi o procedimento desenvolvido por Tessier et alii (1979). O procedimento fundamenta-se não só na existência de fases discretas no sedimento, mas também na extração completa e seletiva dos metais adsorvidos nestas fases.

Porém, segundo Kheboian e Bauer (1987), a forma como vem sendo utilizado o procedimento de extração sequencial produz informações que não podem ser interpretadas rigorosamente, pois o procedimento não considera a redistribuição de um metal entre as fases do sedimento durante a extração, nem a pouca seletividade dos extratores. Além do que, a maioria dos sedimentos não apresenta fases química ou fisicamente distintas. No entanto, vale salientar a natureza "operacional" dos procedimentos extrativos produzem informações comparativas sobre as variações regionais na química dos sedimentos.

As espécies adsorvidas no sedimento podem estar distribuídas entre os seus diversos ligantes, principalmente aos sulfetos se o sedimento for anóxico. Estas espécies foram denominadas, neste trabalho, de cádmio adsorvido ao sedimento (Cd_{Ad}).

As espécies solúveis de cádmio foram denominadas, neste trabalho, de cádmio total em solução (Cd_t). Elas englobam as diversas formas de complexos, bem como o metal livre em solução. Dentre as várias espécies em solução, é ainda possível identificar um sub-grupo de extrema importância nos estudos sobre o meio ambiente: as espécies eletroativas (Cd_e).

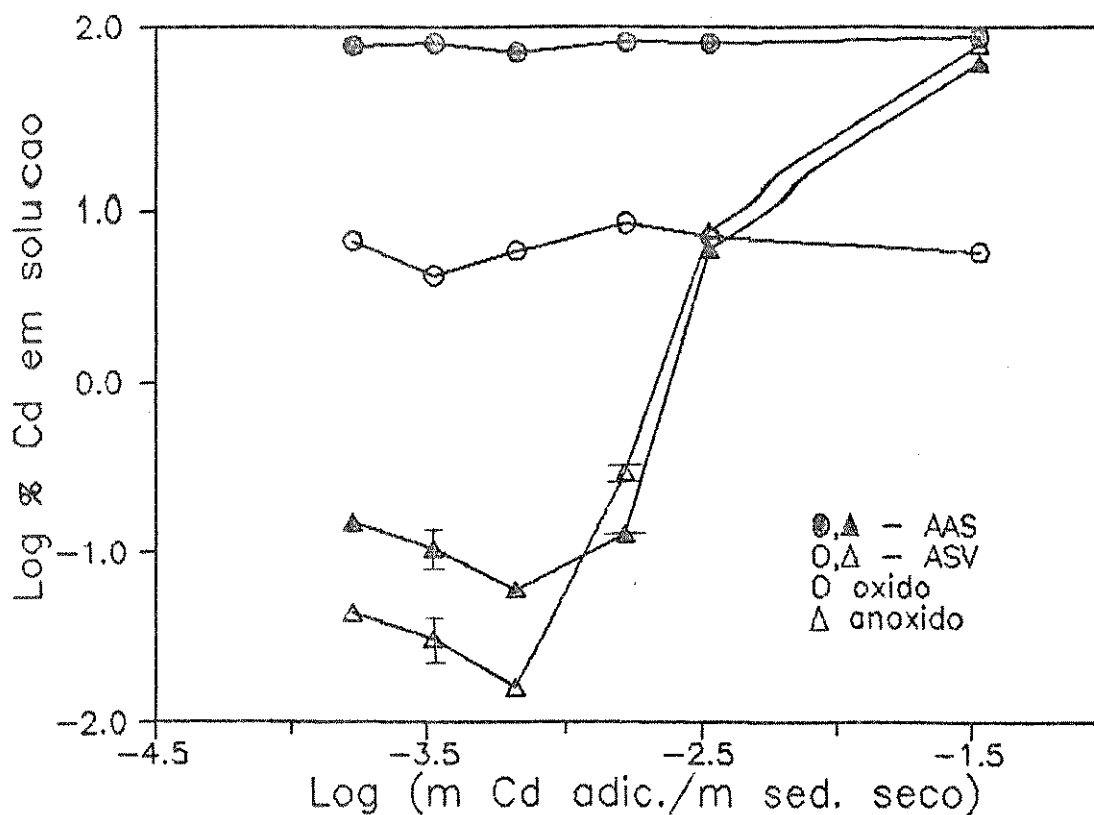


Figura 11: Variação na concentração de cádmio na água intersticial da suspensão do sedimento Paranoá em função da adição do metal

A quantificação do Cd_t foi obtida através da espectrofotometria (AAS), e a fração de Cd_e através da voltametria (ASV).

A comparação entre os resultados obtidos através das duas técnicas analíticas, na determinação do cádmio na água intersticial das amostras óxidas e anóxicas, mostra o comportamento do sedimento no controle da partição (fig. 11).

O sedimento Paranoá anóxico apresentou elevada capacidade de adsorção de cádmio, até que a relação entre a massa de cádmio adicionado e a massa de sedimento seco atingisse 1/1.500 ($\log = -3,17$). A partir deste ponto, onde a capacidade de adsorção foi superada, a concentração de cádmio aumenta acentuadamente na água intersticial.

A figura 11 mostra a diferença obtida na quantificação do cádmio em solução utilizando duas técnicas analíticas diferentes. A diferença entre as duas quantificações indica o erro que é cometido, normalmente, quando a especiação química do metal em estudo não é considerada.

Os dados referentes à especiação do cádmio, no ponto onde a concentração das espécies em solução torna-se bastante diferenciada (fig. 11) e a concentração de Cd_e passa por um mínimo, são mostrados na tabela V. O comportamento similar dos sedimentos envolvidos neste trabalho, permite utilizar os resultados referentes a concentração de Cd_e , Cd_t e Cd_{Ad} como forma de avaliar a capacidade de adsorção dos sedimentos, e as alterações provenientes da oxidação.

Tabela V: Especificação do cádmio na água intersticial e a partição com o sedimento.

AMOSTRA	log $\frac{m \text{ Cd}^{2+}}{m \text{ sed. seco}}$	AGUA INTERST.		SEDIMENTO (% Cd _{Ad})
		% Cd _e	% Cd _t	
Paranoá anóxido	-3,17	< 0,1	< 0,1	99,9
óxido	(1:1.500)	6,0	79,0	21,0
Mangue anóxido	-3,54	< 0,1	1,5	98,5
óxido	(1:3.500)	92,0	158,0	-
Tietê anóxido	-4,08	< 0,1	1,5	98,5
óxido	(1:12.000)	50,4	50,6	49,4
Paranoá 1 anox.	-4,04	4,3	8,6	91,4
óxido	(1:11.000)	8,4	9,8	90,2

Os resultados da tabela V mostram que, embora a concentração de Cd_t tenha variado significativamente, as concentrações de Cd_e foram praticamente constantes entre as amostras de sedimento anóxido, e que a presença de SVA controla a partição do Cd_e. Observa-se ainda que, a medida em que diminui a concentração de SVA, diminui a massa de cádmio que pode ser adicionada ao sedimento, sem que a concentração de Cd_e aumente na água intersticial. Os números entre parênteses representam a maior relação entre a massa de cádmio adicionado e a massa de sedimento seco, que pode ser atingida antes que a concentração aumente.

III.6 - Influência do SVA na adsorção do cádmio

Observando o comportamento do sedimento Faranoá (fig. 11), comportamento este também observado para os outros sedimentos, verifica-se que a medida em que se adiciona cádmio à suspensão do sedimento anóxico, a porcentagem de Cd_e na água intersticial praticamente não se altera até que a capacidade de adsorção do sedimento seja atingida. A partir deste ponto, a concentração de Cd_e cresce abruptamente, num comportamento similar ao de uma curva de titulação clássica de química de solução, conforme já mencionado.

A concentração de Cd_t na água intersticial também se eleva, porém esta variação é menor de que a do Cd_e . Esta observação indica que a variação na concentração de Cd_e representa um melhor indicador para a determinação do ponto final da titulação.

Os sedimentos anóxicos comportam-se como se estivessem controlando o metal em solução via produto de solubilidade. Parte do cádmio adicionado ao sistema permanece em solução na forma de complexos orgânicos, inorgânicos ou mesmo como cádmio livre, e a maior parte será adsorvido pelo sedimento, precipitando na forma de sulfeto.

Enquanto houver SVA "titulável" no sedimento, a concentração de Cd_e na água intersticial permanece praticamente constante, mesmo sob um aumento da concentração de cádmio na suspensão do sedimento. O ligeiro aumento na concentração observado, pode ser explicado pela presença dos outros adsorventes

constituíntes da matriz.

Quando a concentração de cádmio adicionado à suspensão do sedimento supera a concentração de SVA, ocorre a elevação da concentração de Cd_e na água intersticial. As curvas referentes à variação na concentração de Cd_e na água intersticial dos sedimentos anóxicos em função do aumento na concentração de cádmio nos sedimentos são mostradas na figura 12.

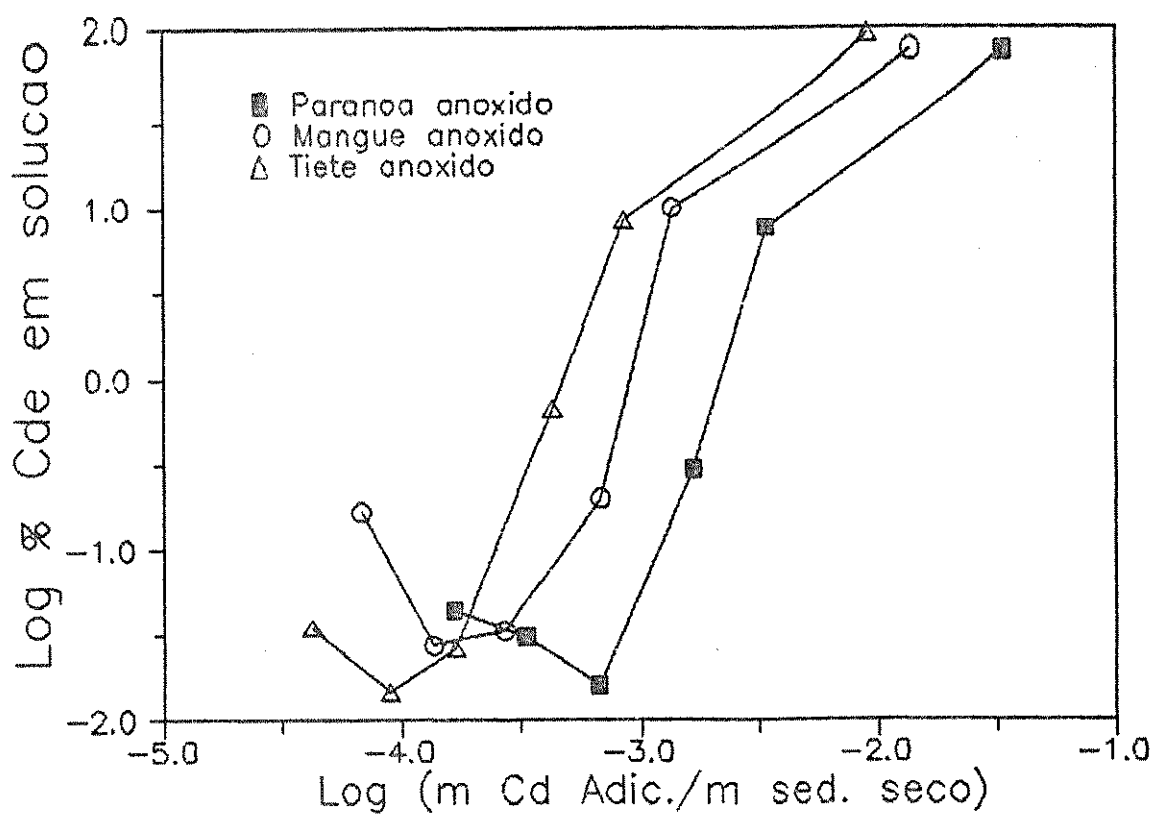


Figura 12: Variação na concentração de cádmio na água intersticial das suspensões dos sedimentos anóxicos do Tietê, Mangue e Paranoá em função da adição do metal

As inflexões nas curvas mostradas na figura 12, podem ser tratadas para se determinar o ponto final da titulação dos sedimentos pelo cádmio. Observa-se que as inflexões ocorrem quando a concentração de cádmio em solução se aproxima de 1 % do cádmio adicionado.

Na titulação dos sedimentos, o ponto de equivalência é atingido para a concentração de cádmio de 2.150 mg Kg^{-1} de sedimento seco no sedimento Paranoá, $850 \text{ mg Cd Kg}^{-1}$ para o sedimento Mangue e $390 \text{ mg Cd Kg}^{-1}$ para o sedimento Tietê.

Considerando que estas inflexões representam a titulação do sulfeto contido nos sedimentos, calculou-se estequiometricamente as massas de sulfetos que os sedimentos deveriam conter para que apresentassem tal comportamento. Os resultados obtidos por este procedimento foram comparados com aqueles obtidos operacionalmente, através do método extrativo de quantificação dos SVA, e encontram-se na tabela VI.

Tabela VI: Comparação entre as concentrações de sulfetos voláteis em ácido e sulfeto calculado presentes nos sedimentos. (em mg S Kg^{-1} de sedimento seco)

AMOSTRA	SULFETO CALC.	SVA EXPERIM.	SVA exp./SULF. calc.
Paranoá	607	3.240 ± 15	5,33
Mangue	240	1.350 ± 41	5,63
Tietê	112	510 ± 2	4,55
Paranoá 1	< 11	< 60	5,17

Lançando-se os dados da tabela VI em um gráfico, é possível construir uma curva de regressão do tipo $y = a + bx$. A correlação entre estes dados representa uma medida da associação linear entre as duas variáveis, conforme mostra a figura 13.

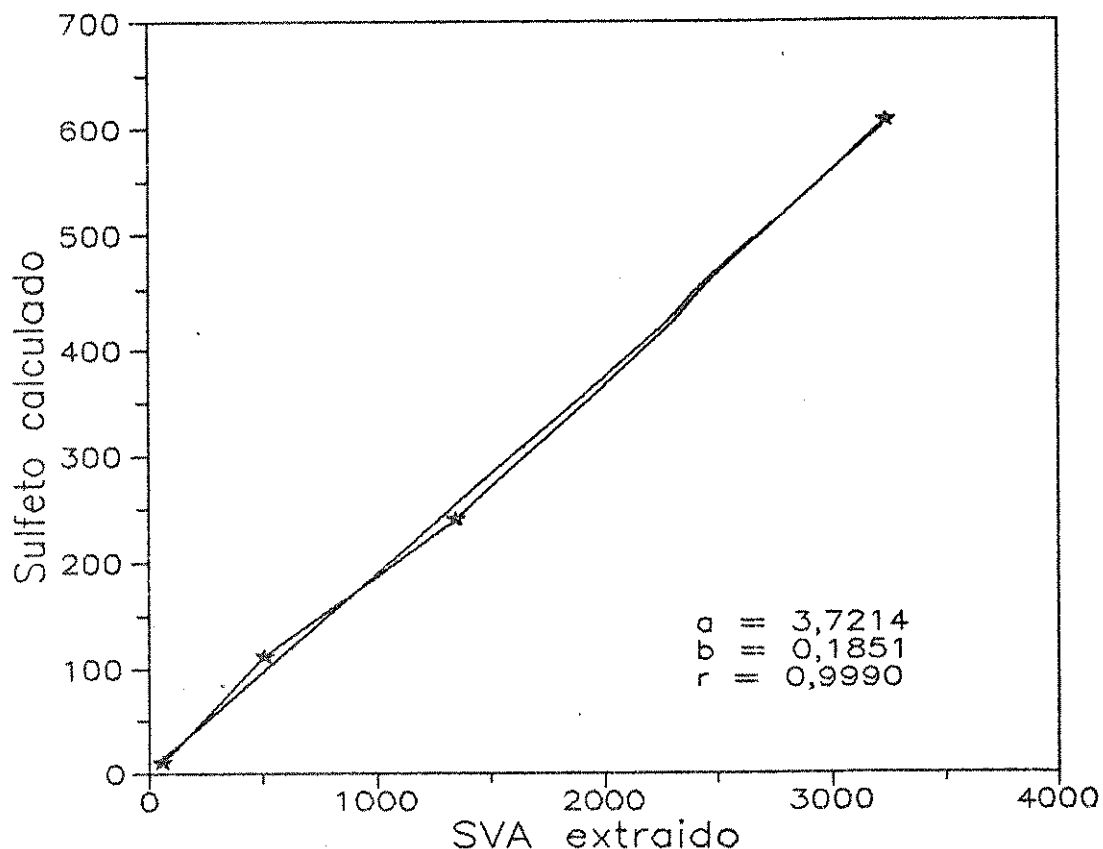


Figura 13: Correlação entre a concentração de SVA obtida operacionalmente por extração e a concentração de sulfeto calculada através das curvas de titulação.

O cálculo da curva de regressão constitui-se num importante procedimento analítico, porque permite não apenas que um erro sistemático seja reconhecido, mas também que seja determinado se trata-se de um erro sistemático relativo ou um erro fixo.

O coeficiente linear igual a 3,7214 indica que o método utilizado apresenta um erro sistemático fixo, correspondente ao valor do coeficiente. Este erro pode ter-se originado através da utilização de alguma(s) vidraria(s) volumétrica(s) ou balança com erro de calibração. Por ser um erro positivo, pode ainda ter-se originado em algum reagente que contenha enxôfre como impureza, e que foi usado em quantidades iguais durante as análises.

O coeficiente angular igual a 0,1851 indica que um erro sistemático relativo de -81,49 % ($\% = b - 1 \cdot 100$), foi cometido durante os procedimentos. Observando os resultados obtidos verificou-se que este erro sistemático relativo pode ter-se originado no procedimento de quantificação de SVA, o qual constitui-se numa quantificação operacional, conforme já foi descrito anteriormente. Os resultados indicam que o procedimento extrativo removeu aproximadamente 5,4 vezes mais sulfetos do que aqueles que participam na adsorção do cádmio.

A percentagem de ajuste de 99,80 % ($\% = 100 \cdot r^2$) demonstra que as variações de SVA de amostra para amostra recobrem 99,80 % da variação do sulfeto calculado. Este valor indica que os erros produzidos por esta correlação são muito pequenos se comparados à variação de concentração na qual os métodos se desenvolveram.

Utilizando-se este modelo calculou-se a quantidade de cádmio que adicionada ao sedimento Paranoá 1, cuja concentração de SVA obtida por extração ficou abaixo do limite de detecção ($< 60 \text{ mg S Kg}^{-1}$), seria suficiente para que a concentração de Cd_e em solução atingisse 1 % do cádmio adicionado.

Os valores calculados indicam que no máximo 200 μg de Cd^{2+} seriam suficientes para titular o sedimento Paranoá 1. No entanto, durante o experimento, utilizou-se as mesmas quantidades do procedimento de contaminação adotado por este trabalho, sendo que a primeira adição de cádmio foi de 500 μg .

A concentração de Cd_e na água intersticial da primeira amostra contaminada atingiu 4,3 %, mostrando que a quantidade de cádmio adicionado ultrapassou a capacidade de adsorção dos sulfetos contidos no sedimento, conforme mostra a figura 15.

A adição de menores quantidades de cádmio, visando observar a inflexão da curva de Cd_e , implicaria em concentrações muito baixas na água intersticial, próximas ao limite de detecção dos métodos utilizados. O desvio padrão para este nível de análise é bastante significativo (Maynard, 1990).

Outra forma de comprovar a participação dos sulfetos no controle da partição do cádmio entre a água intersticial e as diversas frações do sedimento, consiste em lançar os dados da concentração de Cd_e em função da massa de cádmio adicionado ao sedimento, normalizada pela massa de sulfeto dos sedimentos, conforme mostra a figura 14.

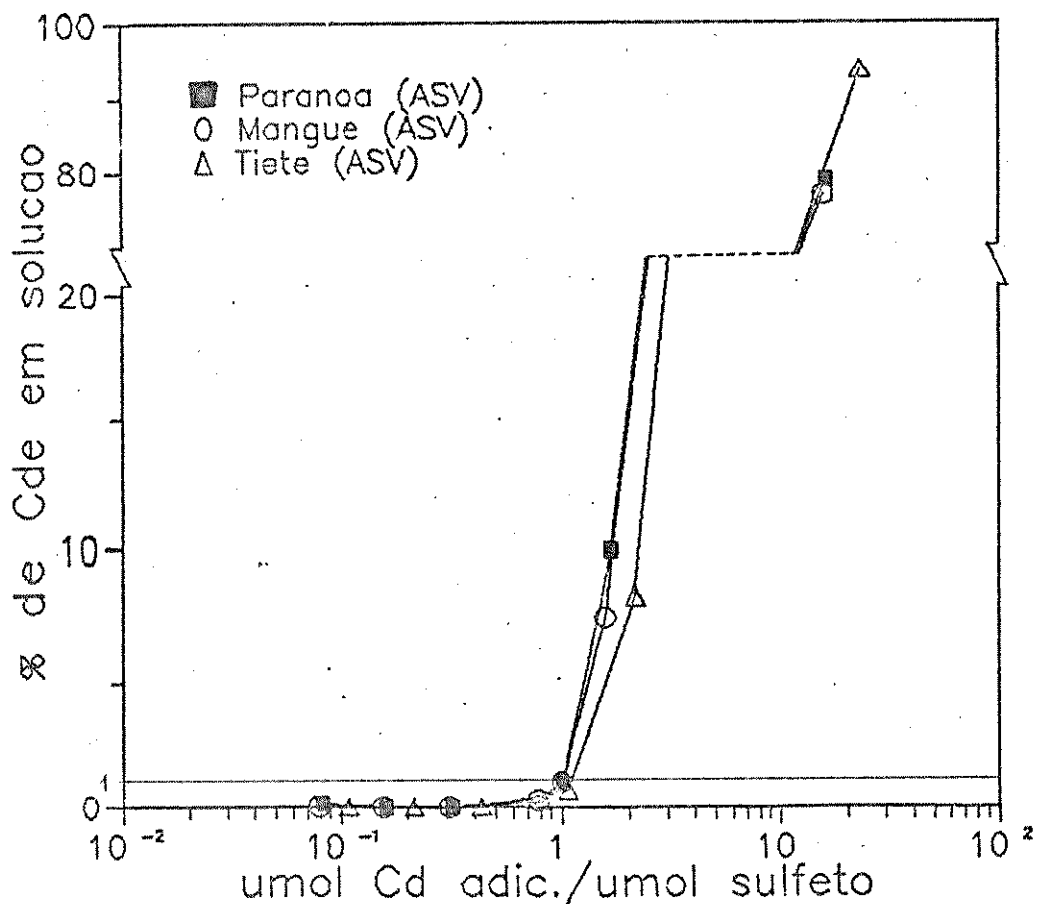


Figura 14: Variação na concentração de Cd_e em solução em função do cádmio adicionado nos sedimentos Paranoá, Mangue e Tietê.

Pode ser visto que a concentração de Cd_e em solução ultrapassa 1 % apenas quando a molaridade do cádmio adicionado excede a estequiometria do sulfeto contido no sedimento. Este aumento na concentração de Cd_e em solução mostra exatamente o ponto a partir do qual o cádmio torna-se potencialmente tóxico para os microrganismos bênticos. É interessante notar que tal comportamento é comum a todos os sedimentos investigados neste trabalho.

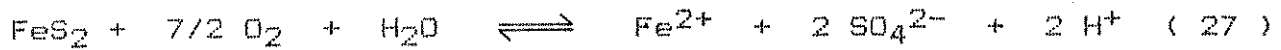
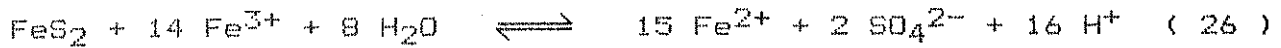
III.H - Influência do ânion na adsorção de cádmio

Comparou-se a variação no comportamento da adsorção de cádmio nas suspensões do sedimento Paranoá 1, diante da substituição do ânion nitrato pelo ânion cloreto (fig. 15).

O ânion nitrato (NO_3^-), proveniente do $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ usado na contaminação dos sedimentos, permanece em solução na forma solvatada, não interferindo no processo de adsorção do cádmio.

Benjamin e Leckie (1982) demonstram que o ânion cloreto (Cl^-) forma vários tipos de complexos com o cádmio em solução (CdCl^+ , CdCl_2^0 , CdCl_3^+ e CdCl_4^{2-}), e que a adsorção de cádmio em meio 0,5 M de cloreto, nos sólidos $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{am})$, SiO_2 , FeOOH e Al_2O_3 , foi sempre inferior à adsorção de cádmio em meio 0,7 M de nitrato. Os complexos metálicos podem ser adsorvidos através do íon metálico ou do ligante, conforme mostram as equações 6 e 7 (pag. 11), e a extensão da adsorção é função da especiação em solução, das concentrações do ligante e do metal, do pH e das características da superfície do sólido.

Segundo Brown e Jurinak (1989) o cloreto é capaz de agir como inibidor da oxidação do Fe^{2+} , componente essencial no mecanismo de oxidação da pirita. Baseados nesta observação demonstraram que a medida em que aumenta a concentração de cloreto, diminui a velocidade de oxidação da pirita, conforme mostram as equações 26 e 27.



A substituição de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ por CdCl_2 resultou num aumento da capacidade de adsorção do sedimento Paranoá 1, conforme mostra a figura 15.

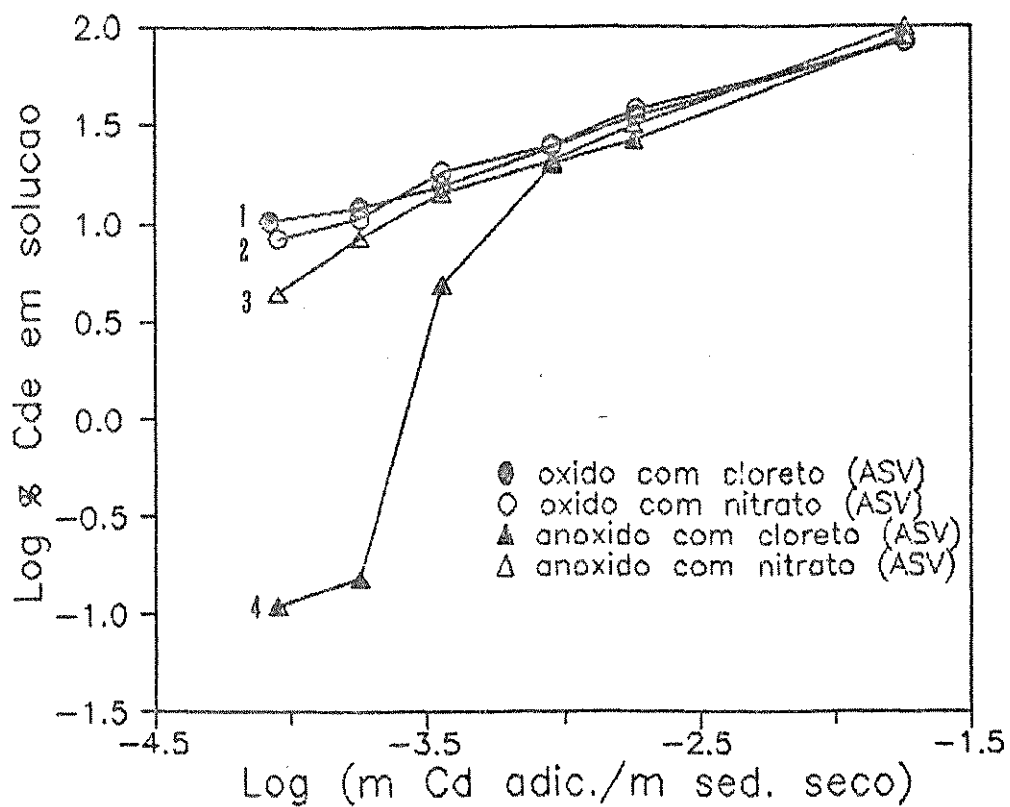


Figura 15: Variação na concentração de Cd_e na água intersticial da suspensão do sedimento Paranoá 1 em função da adição do metal.

A comparação entre as curvas 3 e 4 da figura 15 mostra que o sedimento Paranoá 1 anóxido, contaminado com CdCl_2 , apresentou um aumento na capacidade de adsorção do cádmio em relação à contaminação com $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, confirmando que a presença de cloreto altera a capacidade de adsorção do sedimento.

Assumindo a curva 4 como uma curva de titulação do sulfeto pelo $\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+}$, calculou-se que a concentração de sulfeto, necessária para produzir tal comportamento no sedimento, deveria ser de $350 \mu\text{g Kg}^{-1}$. Uma diferença significativa para um sedimento cuja concentração de sulfeto é menor que o limite de detecção. Este aumento na capacidade de adsorção do sedimento anóxido, pode ter sido favorecido pela adsorção dos complexos à superfície dos sólidos do sedimento, através dos ligantes.

O fato de não ter sido observada variação entre as curvas do sedimento Paranoá 1 óxido (1 e 2), tanto para Cd_e como para Cd_t , indica que durante a oxidação do sedimento podem ter sido alterados alguns sítios de adsorção não discretos, desfavorecendo a adsorção dos complexos de cádmio.

C A P I T U L O I V

D I S C U S S Ã O G E R A L E C O N C L U S Ã O

Já desde a década de 50 tem sido demonstrado que os sedimentos participam no controle da distribuição dos metais no sistema aquático (Krauskopf, 1956). No entanto, a identificação das espécies envolvidas neste controle, bem como os detalhes destes processos ainda estão distantes de serem totalmente esclarecidos.

Sabe-se que a composição química dos sedimentos é um dos fatores preponderantes no controle da partição. Porém, a mistura de diversas fases sólidas formando um sistema contínuo, confere aos sedimentos propriedades físicas e químicas diferentes daquelas resultantes da soma das propriedades de todas as fases que o compõem.

Várias publicações recentes têm procurado atribuir a um ou outro componente o controle da partição dos metais entre a água e o sedimento. Nriagu e Coker (1980) atribuem o controle aos ácidos húmicos e fúlvicos, Balistrieri e Murray (1982) à goetita (FeOOH), Benjamin e Leckie (1982) aos óxidos de alumínio, ferro, silício e manganês. Lietz e Galling (1989) avaliam a partição através de agentes complexantes orgânicos (NTA e EDTA). Porém, poucos são os que têm considerado a contribuição dos sulfetos neste controle da partição (Boulegue et alii, 1983; Davies-Cooley et alii, 1985; Di Toro et alii, 1990).

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que os sulfetos, quantificados via SVA, participam significativamente no controle da partição do cádmio, e que, dependendo da composição do sedimento, os sulfetos podem elevar em até 3 ordens de

magnitude a capacidade de adsorção dos mesmos.

O fato de se considerar o sedimento como um somatório de fases discretas constitui-se num artifício impropriamente utilizado na rotina dos laboratórios para inferir processos que realmente ocorrem nos sistemas naturais (Honeyman e Santschi, 1988).

Unger e Allen (1988) demonstram que a adsorção de metais em sedimentos, pode ser modelada através de um modelo de distribuição contínua. Os sítios de adsorção do sedimento foram divididos em cinco classes distintas, e os resultados experimentais de cada fração modelados através da distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Lietz e Galling (1989) avaliam a influência de agentes complexantes, bem como de algas, na dessorção do cádmio e outros metais em sedimentos antropogenicamente contaminados. A água intersticial dos sedimentos foi removida através da diálise, numa abordagem similar a que foi discutida neste trabalho.

As dificuldades experimentais inerentes à avaliação do comportamento dos sedimentos considerando sítios não discretos de adsorção levaram ao desenvolvimento de uma abordagem moderna sobre a química de partição água-sedimento. Nela considera-se a água intersticial como o reflexo de todas as contribuições não discretas dos sítios de adsorção do sedimento. Esta abordagem é mais realista do que aquela baseada na clássica extração seletiva, a qual, segundo Nirel e Morel (1990), quando aplicada aos sedimentos, produz resultados que devem ser encarados com bastante criticismo. Segundo os autores, a necessidade que muitos químicos

e geoquímicos ambientais sentem de caracterizar a especiação dos metais no sedimento, não justifica o uso de uma técnica inadequada ou de definições operacionais que não têm significado químico.

A literatura demonstra que a determinação analítica do metal em solução é dependente da técnica analítica utilizada nesta quantificação. Este fato é esperado uma vez que diferentes técnicas analíticas podem quantificar diferentes espécies químicas. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a diferença entre as concentrações de cádmio na água intersticial, obtidas através da voltametria de redissolução anódica e da espectrofotometria de absorção atômica pode chegar a 2 ordens de magnitude, como no caso dos sedimentos Tietê e Mangue. Estes resultados são comparáveis àqueles observados por Jardim e Allen (1984) na quantificação do cobre em solução utilizando estas mesmas duas técnicas analíticas.

Este trabalho traz uma nova contribuição para os estudos centrados na toxidez do cádmio em ambientes aquáticos naturais. Explora também aspectos inéditos da partição do cádmio entre o sedimento e a água intersticial, centrando nesta última a fonte de coleta de dados os quais serviram de base para a avaliação dos efeitos deletérios do metal.

Os resultados mostram que é possível prever qual será a concentração de Cd_e na água intersticial, e conseqüentemente sua toxidez, através de um simples experimento de extração e quantificação de SVA, apesar do erro sistemático relativo presente neste procedimento. Quando comparado à clássica extração seletiva, importa numa economia de tempo apreciável, além de uma redução

substancial nos custos da análise.

Se por um lado os resultados aqui obtidos esclarecem alguns poucos pontos ainda obscuros da química da interface sedimento-água, ao mesmo tempo lança novas dúvidas sobre aspectos ainda pouco explorados deste campo de estudo. Dentre eles, o real entendimento das frações biodisponíveis de metal para os organismos bênticos, a modelagem matemática da partição do metal nesta interface e a avaliação criteriosa do potencial tóxico de sedimentos já contaminados antropogenicamente.

CAPITULO V

REFERENCIAS

- Allen, H.E.; Hall, R.H. e Brisbin, T.D. (1980). Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. Environ. Sci. Technol., 14:441-443.
- Aualiita, T.U. e Pickering, W.F. (1988). Sediment analysis - lability of selectively extracted fractions. Talanta, 35: 559-566.
- Balistrieri, L.S. e Murray, J.W. (1982). The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 46:1253-1265.
- Battiston, G.A.; Degetto, S.; Gerbasi, R. e Sbrignadello, G., (1989). Determination of sediment composition and cronology as a tool for environmental impact investigations. Mar. Chem. 26:91-100.
- Benjamin, M.M. e Leckie, J.O. (1982). Effects of complexation by Cl, SO₄ and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces. Environ. Sci. Technol., 16:162-170.
- Bittencourt, A.V.L. Sólidos hidrotransportados na bacia hidrográfica do rio Ivaí: aplicação de balanços hidrogeoquímicos na compreensão da evolução dos processos da dinâmica externa. Tese de Doutorado, Univ. de São Paulo - USP, 1978.

- Boulegue, J.; Lord III, C.J. e Church, T.M. (1982). Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore water of Great Marsh, Delaware. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 453-464.
- Brooks, J. Diagenesis of organic matter: some microbiological, chemical and geochemical studies on sedimentary organic matter. Em: "Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology"; Krumbein, W.E. (Ed.), Ann Arbor Science Publ. Inc., Michigan: 287-308. 1978.
- Brown, A.D. e Jurinak, J.J. (1989). Mechanism of pyrite oxidation in aqueous mixtures. *J. Environ. Qual.*, 18:545-550.
- Cutter, G.A. e Velinsky, D.J. (1988). Temporal variations of sedimentary sulfur in a Delaware salt marsh. *Mar. Chem.*, 23:311-327.
- Davies-Colley, J.R.; Nelson, P.O. e Williamson, K.J. (1985). Sulfide control of cadmium and copper concentrations in anaerobic estuarine sediments. *Mar. Chem.*, 16:173-186.
- Davis, J.A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48:679-691.

Davis, J.A. e Leckie, J.O. The effect of complexing ligands on trace metal adsorption at the sediment/water interface. Em: "Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology"; Krumbein, W.E. (Ed.), Ann Arbor Science Publ. Inc., Michigan: 1009-1024, 1978.

Davis, J.A. e Leckie, J.O. (1978). Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environ. Sci. Technol., 12:1309-1315.

Delaune, R.D. e Smith, C.J. (1985). Release of nutrients and heavy metals following oxidation of freshwater and saline sediment. J. Environ. Qual., 14:164-168.

Di Toro, D.M.; Mahony, J.D.; Hansen, D.J.; Scott, K.J.; Hicks, M.B. Mayr, S.M. e Redmond, M.S. (1990). Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. Manhattan College, University of New York. Internal Report.

Edmunds, W.M. e Bath, A.H. (1976). Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters. Environ. Sci. Technol., 10:467-472.

- Froelich, P.N.; Klinkhammer, G.P.; Bender, M.L.; Luedtke, N.A.; Heath, G.R.; Cullen, D.; Dauphin, P.; Hammond, D.; Hartman, B e Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: soboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43:1075-1090.
- Fu, G.; Allen, H.E. e Cowan, C.E. (1989). Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide. Drexel University, Environ. Studies Institute. Internal Report.
- Gschwend, P.M. e Wu, S. (1985). On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 19:90-96.
- Honeyman, B.D. e Santschi, P.H. (1988). Metals in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.*, 22:862-871.
- Hordijk, C.A.; Van Engelen, J.J.M.; Jonker, F.A. e Cappenberg, T.E. (1989). Determination of total sulfur in freshwater sediments by ion cromatography. *Wat. Res.*, 23:853-859.
- Hsieh, Y.P. e Yang, C.H. (1989). Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 6:1126-1130.
- Jardim, W.F. (1983). Metais pesados, um dano irreparável. *Rev. Bras. Technol.*, 14:41-45.

Jardim, W.F. e Allen, H.E. Measurement of copper complexation by naturally occurring ligands. Em: "Complexation Trace Metal in Natural Waters"; Kramer, C.J.M. e Duinker, C.J. (Eds.), Martinus Nijhoff, Amsterdam:1-15, 1984.

Jean, G.E. e Bancroft, G.M. (1986). Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50:1455-1463.

Kheboian, C. e Bauer, C.F. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.*, 59:1417-1423.

Krauskopf, K.B. (1956). Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9:1-33.

Kuivila, K.M. e Murray, J.W. (1984). Organic matter diagenesis in freshwater sediments: the alkalinity and total CO₂ balance and methane production in the sediments of Lake Washington. *Limnol. Oceanogr.*, 29:1218-1230.

Laxen, D.P.H. (1983). Cadmium adsorption in freshwaters - a quantitative appraisal of the literature. *Sci. Total Environ.*, 30:129-146.

Lietz, W. e Galling, G. (1989). Metals from sediments. *Wat. Res.*, 23:247-252.

Lion, L.W.; Altmann, R.S. e Leckie, J.O. (1982). Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 16:660-666.

Lippmann, M. e Schlesinger, R.B. Effects of contaminants on human health. Em: "Chemical Contamination in the Human Environment". Ed. Oxford University Press. Nova Iorque: 190-231, 1979.

Luoma, S.N. (1986). A comparison of two methods for determining copper partitioning in oxidized sediments. *Mar. Chem.*, 20:45-59.

Luoma, S.N. e Bryan, G.W. (1981). A statistical assessment of the form of trace metal in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *Sci. Total Environ.*, 17:165-196.

Manahan, S.E. *Environmental Chemistry*. Ed. Brooks/Cole Publ. Comp, California, 1984.

Matty, J.M.; Anderson, J.B. e Dunbar, R.B. (1987). Suspended sediment transport, sedimentation, and resuspension in Lake Houston, Texas: implications of water quality. *Environ. Geol. Water Sci.*, 10:175-186.

Maynard, A.W. (1990). Environmental tests: are they valid?
Chemtech., 20:151-155.

Morrison, G.M.; Revitt, D.M. e Ellis, J.B. (1989). Sources and storm loading variations of metal species in a gullypot catchment. Sci. Total Environ., 80:267-278.

Nakhshina, Y.P. (1985). Heavy metals in the water sediment interface of water bodies: a survey. Hydrobiol. J., 21:92-101.

Nirel, P.M.V. e Morel, F.M.M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. Wat. Res., 24:1055-1056.

Nriagu, J.O. e Coker, R.D. (1980). Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments. Environ. Sci. Technol., 14:443-446.

O'Neill, P. Environmental Chemistry. George Allen & Unwin Ltd, Londres, 1985.

Rapin, F.; Tessier, A.; Campbell, P.G.C. e Carigan, R. (1986). Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. Environ. Sci. Technol., 8:836-840.

- Rath, S. Determinação de traços de enxofre orgânico e elementar, através de redução a sulfeto pelo níquel de Raney e detecção por voltametria de redissolução catódica. Tese de Mestrado. UNICAMP, 1986.
- Salim, R. (1986). Adsorption of lead on mud. *J. Environ. Sci. Health*, A-21:551-560.
- Salomons, W. e Forstner, U. *Metals in the hydrocycle*. Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- Schouten, C.J. e Rang, M.C. (1989). Ceramic processing of polluted dredged mud. *Hydrobiol.*, 176/177:419-430.
- Sillén, L.G. e Martell, A.E. *Stability constants of metal-ion complexes*. Alden & Mowbray Ltd. Oxford, 1971.
- Steneker, R.C.H.; Van Der Sloot, H.A. e Das, H.A. (1988). Leaching studies on dredged material in oxidized and reduced state. *Sci. Total Environ.*, 68:11-23.
- Swallow, K.C.; Hume, D.N. e Morel, F.M.M. (1980). Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 14:1326-1331.

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Euclair, J.C. e Bisson, M. (1984).

Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc *Elliptio complanata*. INRS, Quebec. Internal Report.

Tessier, A.; Campbell, P.G.C. e Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-850.

Tessier, A.; Rapin, F. e Carigan, R. (1985). Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49:183-194.

Thode-Andersen, S. e Jorgensen, B.B. (1989). Sulfate reduction and formation of ^{35}S -labeled FeS , FeS_2 , and S^0 in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 34:793-806.

Tipping, E. (1981). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45:191-199.

Toussaint, C.J.; Bo, F. e Ferrari, G.M. Application of non-destructive X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of suspended matter in sea water. Em: "Air and Water Analysis: New Techniques and Data"; Frei, R.W. e Albaigés, J. (Eds.), Gordon and Breach Science Publ. Nova Iorque: 201-213, 1986.

Unger, M.T. e Allen, H.E. Distribution model of metal binding to natural sediments. Em: "Heavy Metals in the Hydrological Cicle"; Astruc, M. e Lester, J.N. (Eds.), Selper Ltd. Londres: 481-488, 1988.

Vale, C. (1989). A importância dos sedimentos no ciclo de poluentes metálicos no meio aquático. Bol. Soc. Port. Quím., 38:49-52.

Vuceta, J. e Morgan, J.J. (1978). Chemical modeling of trace metals in fresh waters: role of complexation and adsorption. Environ. Sci. Technol., 12:1302-1308.

Wangersky, P.J. (1986). Biological control of trace metal residence time and speciation: a review and synthesis. Mar. Chem., 18:269-297.

Ward, D.M. e Winfrey, M.R. Interactions between methanogenic and sulfate-reducing bacteria in sediments. Em: "Advances in Aquatic Microbiology". Academic Press Inc. Ltd. Londres: 142-173, 1985.

Winter, M. e Kickuth, R. (1989). Elimination of sulphur compounds from wastewater by the root zone process - 1. Performance of a large-scale purification plant at a textile finishing industry. Wat. Res., 23:535-546.

Zhabina, N.N. e Volkov, I.I. A method of determination of various sulfur compounds in sea sediments and rocks. Em: "Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology"; Krumbein, W.E. (Ed.), Ann Arbor Science Publ. Michigan: 735-745, 1978.