



**UNICAMP**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO  
DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE

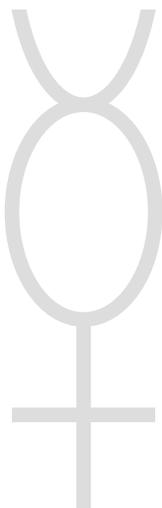
***MERCÚRIO E SULFETOS VOLATILIZÁVEIS POR ÁCIDOS NA BACIA DO RIO  
JUNDIAÍ – SP***

**ENELTON FAGNANI**

Tese apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento e Ambiente.

*Orientador: Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini*

*Co – orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães*



Campinas, SP

JULHO / 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F137m Fagnani, Enelton  
Mercúrio e sulfetos volatilizáveis por ácidos na bacia do Rio Jundiaí-SP / Enelton Fagnani. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Pedro Sérgio Fadini, José Roberto Guimarães.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Mercúrio. 2. Sulfetos. 3. Metais pesados. 4. Quimiometria. 5. Água - Controle de qualidade. I. Fadini, Pedro Sérgio. II. Guimarães, José Roberto. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. IV. Título.

Título em Inglês: Mercury and acid-volatile sulfides in the Jundiaí River basin - SP  
Palavras-chave em Inglês: Mercury, Sulfides, Heavy metals, Chemometrics, Water quality management

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Doutor em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edson Aparecido Abdul Nour, Wilson de Figueiredo Jardim, Antonio Aparecido Mozeto, Marco Tadeu Grassi, Antonio Carneiro Barbosa

Data da defesa: 03/07/2009

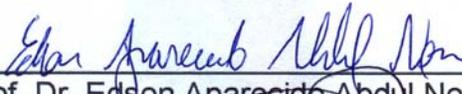
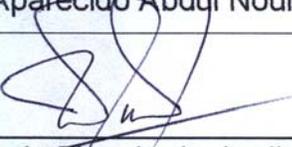
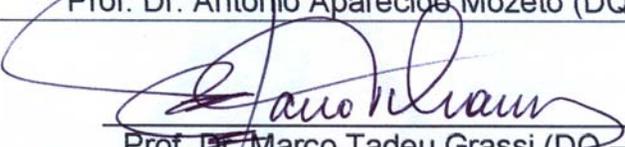
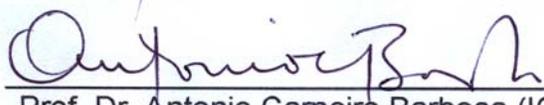
Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

## Folha de aprovação

Autor: Enelton Fagnani

Título: **Mercúrio e sulfetos volatilizáveis por ácidos na bacia do Rio Jundiá – SP**

Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:

 UNICAMP	 _____ Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini Presidente e Orientador / FEC – UNICAMP / DQ – UFSCar
 UNICAMP	 _____ Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour (FEC – UNICAMP)
 UNICAMP	 _____ Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim (IQ – UNICAMP)
	 _____ Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto (DQ – UFSCar)
 UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ	 _____ Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi (DQ – UFPR)
 UnB	 _____ Prof. Dr. Antonio Carneiro Barbosa (IQ - UnB)

Campinas, 03 de Julho de 2009.

*À minha mãe Neusa,  
sempre presente, mesmo quando a  
distância teime em dizer o contrário*

*À Regiane, meu pilar de sustentação e  
fonte de equilíbrio*

*À minha avó Conceição (in memoriam),  
inspiração e exemplo de ser humano*

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Pedro Sérgio Fadini, pela confiança na minha pessoa e pela orientação dada nesse projeto, com seu profissionalismo, empenho, caráter e humanismo, qualidades que espero ter, ao menos em parte, assimilado ao longo dessa nossa convivência. Pessoa que aprendi a respeitar e admirar em todos os sentidos, pela firmeza, coerência, caráter e bom senso. Espero continuar seguindo seus passos. A vida me deu um grande amigo.

Ao Departamento de Saneamento e Ambiente, que pela sua visão e postura de incentivar o crescimento pessoal de seus membros, permitiu que esse trabalho pudesse se iniciar. Aos colegas de trabalho, funcionários e docentes, fica aqui o meu muito obrigado.

Ao LABSAN - Laboratório de Saneamento da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade de Campinas - UNICAMP, notadamente nas pessoas dos funcionários Msc. Ligia Maria Domingues (tecnóloga em saneamento ambiental) e Fernando Pena Candello (biólogo). Os companheiros que “seguraram as pontas” sempre que precisei me dedicar à tese.

Aos meus professores e chefes José Roberto Guimarães e Edson Aparecido Abdul Nour, e à Angela Barreto, sem cujo apoio, dedicação, orientação, compreensão e companheirismo esse trabalho não poderia ter sido sequer proposto. Pessoas que são muito mais do que amigas: é até difícil definir.

Ao CEATEC – Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica – PUC CAMPINAS, onde as análises de mercúrio e sulfetos foram realizadas, em especial aos amigos do apoio técnico Graziela e Mário Henrique.

Aos alunos que passaram pelo projeto temático, Márcio, Julieta, Gustavo (Tigrão), Hádía, Carlos Eduardo (Kadú), Antonio Alves, Mariane (Pituca) e Camila, fundamentais ao bom andamento das atividades. Agradecimento muito especial a Guilherme Ítalo Hetesi (Tatau), braço direito (às vezes, o esquerdo também) sem cujo apoio, dedicação, bom humor e trabalho árduo, não conseguiríamos atingir nosso objetivo. Você vai longe.

Ao Antonio (marcenaria PUCCAMP) e ao Marco (vidraria IQ UNICAMP), que com seu profissionalismo tornaram viável a execução das análises de SVA / MES.

Ao Prof. Dr. Edenir, cuja recente ascensão de aluno a professor concursado, pude acompanhar e torcer. Agradeço pelos inúmeros ensinamentos, pela amizade e por tirar o meu medo de aprender Quimiometria.

Ao Laboratório de Química Ambiental (LQA), gerenciado pelo Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, que sempre nos socorreu quando nosso equipamento de COT resolvia nos dar trabalho. Um agradecimento também à pequenina Nívea, ao Mateus e ao Fernandão Sodré.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pelas valiosas orientações quanto à concepção do extrator de sulfetos.

À Profa. Alessandra Borin (PUCCAMP) pela presteza e paciência para me orientar em Quimiometria, ajudando a trabalhar os meus resultados.

Ao Sr. Mario Miyazawa (IAPAR) pelos artigos cedidos e pelas comunicações pessoais.

Ao Sr. Orivaldo Brunini (CIIAGRO – IAC) pelos dados pluviométricos.

À minha mãe Neusa, exemplo de vida e referência de ser humano, em quem sempre me espelhei pra construir o meu caráter. O que você passou não foi fácil, mas agora podemos colher os frutos.

Ao meu pai Eber, quem eu sei que torce por meu sucesso.

Ao meu padrasto Edson, muralha inquebrantável de bom humor e força de vontade. Meu amigo e meu orgulho.

Aos meus tios e padrinhos, Gilmar e Rosane, que me apoiaram desde antes da minha vinda a Campinas e continuam a me ajudar sempre, sem pestanejar, seja no que for. Padrinhos de verdade.

À Família Guadagnini, que entrou na minha vida pra fazer a diferença, presente nos vários bons e nos raros maus momentos, dando-me suporte espiritual e acolhida, independentemente da hora do dia ou da noite. Dona Márcia, Seu Tuta, Cris e Susi, vocês são muito especiais.

À Regiane, que colaborou de todas as formas possíveis para que eu pudesse terminar a tese, com seu tempo, amor, compreensão, injeções de ânimo, trabalho

laboratorial, coletas de amostra, marmitas, arrumação da casa, piadas... enfim, participou ativamente de todo o processo. Essa vitória também é sua, minha flor. Obrigado é pouco.

Ao pessoal dos bastidores: Obadias, Alexandre, Marta e Marquinho, Daniel Celente, Márcio Florian, Ângelo (Gelo) e os craques do Show de Bola. A todos esses, agradeço pelo incentivo e pela força.

A todos os amigos que colaboraram de forma direta ou indireta com seu coleguismo e paciência.

Aos desafetos, ocultos ou pronunciados, que nunca me deixaram cair no ócio emocional.

A FAPESP e ao CNPq pelo fomento à pesquisa.

A Deus, que é o início, o fim e o meio.

“Para um espírito científico, todo conhecimento é uma resposta a uma pergunta. Se não existe pergunta, não pode haver conhecimento científico. Nada vem sozinho, nada é dado. Tudo é construído.”

Gaston Bachelard

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

Fernando Pessoa

“A realidade objetiva, a realidade no duro, é a resultante da superposição de todas as vontades: animais, vegetais, minerais e objetos manufaturados. Tudo tem alma. Até esse fósforo que acabei de acender. Vamos falar de universo: cada ser é um universo. Dizem que existem infinitos universos. Eu não consigo conceber o conceito de infinito. Então, da origem de qual deles vamos falar ?”

Cesare Mansueto Giulio Lattes (Cesar Lattes)

“Na preguiça está sediada a gerência do mal.  
Quem alguma coisa faz, tem algo a repartir.”

Emmanuel

## **Currículo Acadêmico Resumido**

- ✓ Nome: Enelton Fagnani
- ✓ Nascimento: 19 de janeiro de 1978, Araraquara-SP, Brasil
- ✓ CPF: 255.709.908-28
- ✓ Filiação: Eber Fagnani e Neusa Aparecida Gouvêa
- ✓ Formação:
  - Graduação: Bacharelado em Química pelo IQ/CAr – UNESP (1999)
  - Pós-graduação: Mestrado em Química pelo IQ/CAr – UNESP (2001)
  
- ✓ Situação Atual: Doutorando em Engenharia Civil, Área de concentração Saneamento e Ambiente, pela FEC-UNICAMP.
  - Início: março de 2004
  - Integralização: agosto de 2009 (1 licenciamento de 6 meses)
  - Aptidão em língua estrangeira: Espanhol em 01/09/2004  
Inglês em 01/09/2004
  - Coeficiente de rendimento (CR): 3,9117
  - Créditos já concluídos:

<u>Disciplinas</u>	<u>Conceito</u>	<u>Créditos</u>
IC157 – Seminários sobre Saneamento	A	06
IC 755 – Planejamento Ambiental	A	09
IC 776 – Processos Físico-Químicos Aplicados ao Tratamento de Água	A	09
IC 459 – Tratamento de Esgotos: Processos e Sistemas	B	09
IC 155 – Laboratório de Saneamento	A	09
IC 772 – Gerenciamento Ambiental	A	09
IC 775 – Estudos Especiais II	A	09
IC 102 – Estágio Docente II	A	09
IC 770 – Tópicos em Saneamento Ambiental V	A	09
QP 934 – Tópicos Especiais em Físico-Química X	A	12
IC 766 – Tópicos em Saneamento Ambiental I	A	03
Total		93 créditos

✓ Publicações em periódicos:

V.J.F. FERREIRA, A.C.V. CAVALHEIRO, E. FAGNANI, M. DE MORAES, L. PEZZA, H.R. PEZZA and C.B. MELIOS, An electrode of the second kind for aspirin determination in tablet formulations. **Anal. Sci.**, v. 15, n. 3, p. 249-253, 1999.

A.G. TININIS, A.O. SANTINI, E. FAGNANI, C.B. MELIOS, L. PEZZA, H.R. PEZZA, Desenvolvimento de metodologia simplificada para análise de hexametenotetramina (HMT) em medicamentos contendo corantes em sua formulação. **Ecl. Quím.**, v. 26, p.175-184, 2001.

E. FAGNANI, C.B. MELIOS, L. PEZZA, H.R. PEZZA. Desenvolvimento de método espectrofotométrico para análise de paraformaldeído em saneantes comerciais e industriais, **Ecl. Quím.**, v. 27, p. 211-221, 2002.

E. FAGNANI, C.B. MELIOS, L. PEZZA, H.R. PEZZA. Chromotropic acid - formaldehyde reaction in strongly acidic media. the role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid, **Talanta**, v. 60, n. 1, p. 171-176, 2003.

E. FAGNANI, L. PEZZA, H.R. PEZZA. Determinação espectrofotométrica de hexametenotetramina (HMT) em medicamentos, utilizando ácido cromotrópico e forno de microondas. **Quím. Nova**, no prelo (2009).

✓ Participações em eventos científicos:

- 24<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, realizada de 28 a 31 de Maio de 2001. Exposição de trabalho intitulado *“Desenvolvimento de Método Espectrofotométrico para Determinação de HMT em Medicamentos Utilizando Forno de Microondas Doméstico”* e co-autoria em mais dois trabalhos: *“Desenvolvimento de Metodologia para Análise de Hexametenotetramina em Medicamentos”* e *“Determinação de Benzoato em Suco de Laranja Utilizando um Sensor Potenciométrico Imobilizado em Matriz de Grafite”*

- 11º ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, realizado de 18 a 21 de Setembro de 2001. Exposição de trabalho intitulado *“Desenvolvimento De Metodologia Analítica Para Quantificação De Formaldeído Em Amostras Comerciais”*.
- 30ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, realizada de 31 de Maio a 03 de Junho de 2007. Co-autoria no trabalho intitulado *“Chumbo em Sedimentos e Solos da Bacia do Rio Jundiaí, SP: Determinação por EAA com Spray Térmico”*.
- 31ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, realizada de 26 a 29 de Maio de 2008. Exposição do trabalho intitulado *“Mercúrio em águas dos Rios Jundiaí e Tietê e Ribeirão Pirai – SP”*.
- 60ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, realizada de 13 a 18 de Julho de 2008. Exposição do trabalho *“Degradação de cafeína e azul de metileno usando processos oxidativos avançados”* e participação no trabalho *“Presença de mercúrio nas águas dos Rios Jundiaí e Tietê e Ribeirão Pirai – SP”*.
- II Simpósio de Profissionais da UNICAMP, realizado de 29 de Setembro a 1º de Outubro de 2008. Exposição do trabalho *“Resíduo institucional: programa de coleta seletiva e de minimização de resíduo sólido doméstico na FEC”*.
- 1º Encontro Brasileiro Sobre Especiação Química, de 14 a 17 de Dezembro de 2008. Exposição do trabalho *“Sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES) em sedimentos do Rio Jundiaí e Ribeirão Pirai – SP”*.
- 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, de 20 a 25 de Setembro de 2009 (Recife-PE). Trabalho submetido intitulado *“Mercúrio na bacia hidrográfica do rio Jundiaí – SP: Influência da matéria orgânica dissolvida”*.

## RESUMO

O presente trabalho teve por finalidade avaliar alguns aspectos ambientais do Rio Jundiaí e do Ribeirão Pirai, principais mananciais da bacia do Rio Jundiaí, estado de São Paulo, uma sub-bacia do Comitê Piracicaba – Capivari – Jundiaí (PCJ), gerando um importante e inédito inventário para esse início de século, capaz de auxiliar nas tomadas de decisão sobre questões ambientais na região, valendo-se da determinação de parâmetros químicos em amostras de água e sedimento no período 2007-2008. Elegeram-se cinco pontos de coleta de água para a determinação de mercúrio total (HgT) e carbono orgânico dissolvido (COD), sendo três no Rio Jundiaí, um no Ribeirão Pirai e um no Rio Tietê, tomado como referência de locais degradados. As concentrações médias para HgT, em  $\text{ng L}^{-1}$ , foram de  $8,2 \pm 6,4$ ;  $7,0 \pm 6,6$  e  $5,2 \pm 3,6$  no Rio Jundiaí,  $2,1 \pm 1,9$  no Ribeirão Pirai e  $19,3 \pm 13,6$  no Rio Tietê. Já as concentrações médias de COD, em  $\text{mg L}^{-1}$ , foram de  $7,1 \pm 1,5$ ;  $9,4 \pm 2,2$  e  $28,6 \pm 17,7$  no Jundiaí,  $3,3 \pm 1,2$  no Pirai e  $14,9 \pm 5,4$  no Tietê. Correlações entre HgT e COD mostraram que em áreas menos impactadas, como o Ribeirão Pirai, há uma relação positiva entre o COD e o HgT, sendo que maiores valores de COD implicam na ocorrência de maiores valores de HgT; em áreas mais impactadas do Rio Jundiaí, essa relação é antagônica, sugerindo que a matéria orgânica apresenta diferenças químicas nesses dois corpos aquáticos. Com relação aos sedimentos, cinco sítios amostrais foram eleitos, quatro no Rio Jundiaí e um no Ribeirão Pirai, sendo obtidos os valores médios para sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA), em  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , de  $0,83 \pm 0,52$ ;  $3,61 \pm 3,51$ ;  $5,51 \pm 3,19$  e  $9,77 \pm 6,56$  no Jundiaí e  $3,70 \pm 1,57$  no Pirai. Os demais resultados obtidos foram, respectivamente, para metais extraídos simultaneamente (MES), em  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , de  $0,63 \pm 0,03$ ;  $1,19 \pm 0,93$ ;  $2,66 \pm 0,85$ ;  $3,73 \pm 0,92$  e  $1,69 \pm 0,35$ , para perdas por ignição (PPI), em porcentagem, de  $6,6 \pm 0,4$ ;  $5,4 \pm 1,9$ ;  $14,1 \pm 0,84$ ;  $14,2 \pm 5,0$  e  $12,1 \pm 2,5$ , e para mercúrio total (HgT), em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , de  $40 \pm 25$ ;  $52 \pm 18$ ;  $158 \pm 52$ ;  $124 \pm 25$  e  $47 \pm 12$ . Análises de componentes principais (PCA) foram utilizadas para relacionar os resultados obtidos nos sedimentos com as características antrópicas de cada local de coleta, revelando que áreas susceptíveis à formação de alagados se mostraram propícias ao armazenamento de metais, matéria orgânica e sulfetos lábeis, ao passo que regiões impactadas por dragagens exibiram um comportamento antagônico. A matéria orgânica se mostrou mais importante na especiação dos metais nas regiões em que houve deficiência de sulfetos, notadamente no Ribeirão Pirai, local de menor impacto antrópico.

palavras-chave: mercúrio total; sulfetos volatilizáveis por ácidos, metais extraídos simultaneamente, bacia do Rio Jundiaí, quimiometria.

## ABSTRACT

The present work describes environmental aspects related to Jundiaí River and Pirai Stream, both belonging to Jundiaí River basin, which is a sub-basin of the Piracicaba/Capivari/Jundiaí Watershed Committee in São Paulo, Brazil. This work generated an important and unpublished inventory regarding the region at the beginning of this century, which will be available to assist in policy decision-making that deals with environmental issues. The inventory was built up through chemical analysis in water and sediment samples during 2007-2008. In respect to water samples, 5 locations were chosen for sampling and determination of total mercury (THg) and dissolved organic carbon (DOC); 3 in Jundiaí River, 1 in Pirai Stream, and 1 in Tietê River (considered as a contaminated site reference). THg average values, in  $\text{ng L}^{-1}$ , were  $8.2 \pm 6.4$ ,  $7.0 \pm 6.6$ , and  $5.2 \pm 3.6$  in Jundiaí River,  $2.1 \pm 1.9$  in Pirai Stream, and  $19.3 \pm 13.6$  in Tietê River. DOC values, in  $\text{mg L}^{-1}$ , were  $7.1 \pm 1.5$ ,  $9.4 \pm 2.2$ , and  $28.6 \pm 17.7$  in Jundiaí River,  $3.3 \pm 1.2$  in Pirai Stream, and  $14.9 \pm 5.4$  in Tietê River. Correlations between THg and DOC values showed that in less influenced areas such as Pirai Stream, there was a positive correlation of these two variables, resulting in high concentrations of THg when high concentrations of DOC were determined. Otherwise, in more influenced areas such as Jundiaí River, an antagonistic behavior was verified, suggesting some functional differences in organic matter present. With respect to sediments, five sampling sites were chosen, 4 in Jundiaí River and 1 in Pirai Stream. Average values obtained for acid-volatile sulfides (AVS) were  $0.83 \pm 0.52$ ,  $3.61 \pm 3.51$ ,  $5.51 \pm 3.19$ , and  $9.77 \pm 6.56 \mu\text{mol g}^{-1}$  in Jundiaí River and  $3.70 \pm 1.57 \mu\text{mol g}^{-1}$  in Pirai Stream. Other results obtained were, respectively,  $0.63 \pm 0.03$ ,  $1.19 \pm 0.93$ ,  $2.66 \pm 0.85$ ,  $3.73 \pm 0.92$ , and  $1.69 \pm 0.35 \mu\text{mol g}^{-1}$  for simultaneously extracted metals (SEM);  $6.6 \pm 0.4$ ,  $5.4 \pm 1.9$ ,  $14.1 \pm 0.84$ ,  $14.2 \pm 5.0$ , and  $12.1 \pm 2.5 \%$  for loss on ignition (LOI);  $40 \pm 25$ ,  $52 \pm 18$ ,  $158 \pm 52$ ,  $124 \pm 25$ , and  $47 \pm 12 \mu\text{g kg}^{-1}$  for THg. PCA (Principal Component Analysis) showed some relationship between results obtained for sediment samples and anthropogenic characteristics of each region studied, indicating that flooded areas were good for trapping metals, organic matter, and labile sulfides. Dredging areas were not good for this purpose. Organic matter was more important to metal speciation in sulfide-deficient areas, particularly in Pirai Stream, which presented less human impacts.

Keywords: total mercury, acid volatile sulfides, simultaneously extracted metals, Jundiaí River basin, chemometrics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Ciclo do Hg em ambientes naturais. Fonte: BISINOTI, JARDIM (2004).....	34
Figura 02: Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo, com destaque para a Bacia dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí.....	40
Figura 03: Bacias integrantes do Comitê PCJ.....	41
Figura 04: Bacia hidrográfica do Rio Jundiaí.....	42
Figura 05: Ponto de coleta de água – Rio Jundiaí – município de Campo Limpo Paulista. Denominação KRUPP.....	58
Figura 06: Ponto de coleta de água – Ribeirão Piraí – município de Indaiatuba. Denominação PIRAÍ.....	59
Figura 07: Ponto de coleta de água e sedimento – Rio Jundiaí – município de Salto. Denominação SALTO.....	59
Figura 08: Ponto de coleta de água – Rio Tietê – município de Salto. Denominação TIETÊ.....	60
Figura 09: Ponto de coleta de sedimento – Rio Jundiaí – município de Campo Limpo Paulista. Denominação CLP.....	60
Figura 10: Materiais utilizados na coleta de sedimento.....	62
Figura 11: Configuração do sistema separador de gases – garrafa para purga de amostras e pré-concentração de mercúrio elementar.....	66
Figura 12: Coluna de quartzo com recheio constituído de areia impregnada com ouro, imobilizado com pequenos tufo de lã de quartzo em ambos os lados.....	67
Figura 13: Linha de dessorção térmica do Hg.....	68
Figura 14: Montagem da dessorção térmica em coluna de quartzo vista de forma ampliada.....	69
Figura 15: Espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio do mercúrio.....	70
Figura 16: Sistema de extração de sulfetos.....	73
Figura 17: Curva de resposta do EIS de sulfeto no teste de recuperação nº 1 do sistema extrator.....	90
Figura 18: Pluviosidade e temperatura do município de Indaiatuba em 2008.....	99
Figura 19: Pluviosidade e temperatura do município de Jundiaí em 2008.....	99

Figura 20: Concentrações de HgT em água, no período de agosto a dezembro de 2007.....	102
Figura 21: Concentrações de HgT em água, no período de janeiro a abril de 2008....	103
Figura 22: Concentrações de HgT em água, no período de maio a agosto de 2008...	104
Figura 23: Concentrações de HgT em água, no período de setembro a dezembro de 2008.....	105
Figura 24: Concentrações de HgT em água, no período de agosto de 2007 a dezembro de 2008.....	106
Figura 25: Descarte clandestino de efluente à jusante do ponto de coleta do Distrito Industrial de Indaiatuba-SP.....	108
Figura 26: Concentrações de COD em água, no período de agosto a dezembro de 2007.....	110
Figura 27: Concentrações de COD em água, no período de janeiro a abril de 2008...	111
Figura 28: Concentrações de COD em água, no período de maio a agosto de 2008..	112
Figura 29: Concentrações de COD em água, no período de setembro a dezembro de 2008.....	113
Figura 30: Concentrações de COD em água, no período de agosto de 2007 a dezembro de 2008.....	114
Figura 31: HgT em função de COD – PIRAÍ – setembro de 2007 a dezembro de 2008.....	116
Figura 32: HgT em função de COD – KRUPP – setembro de 2007 a dezembro de 2008.....	117
Figura 33: HgT em função de COD – DISTRITO INDUSTRIAL – setembro de 2007 a dezembro de 2008.....	118
Figura 34: HgT em função de COD – RIO JUNDIAÍ - SALTO – setembro de 2007 a dezembro de 2008.....	119
Figura 35: HgT em função de COD – RIO TIETÊ - SALTO – setembro de 2007 a dezembro de 2008.....	120
Figura 36: Valores médios de pH, DQO, DBO, NTK, NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> , OD e turbidez, nas águas do Ribeirão Pirai e Rio Jundiaí, no ano de 2007.....	124
Figura 37: Valores médios de coliformes termotolerantes e condutividade elétrica, nas águas do Ribeirão Pirai e Rio Jundiaí, no ano de 2007.....	124
Figura 38: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 2.....	138
Figura 39: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 3.....	138

Figura 40: Valores (“scores”) entre as componentes principais 2 e 3.....	139
Figura 41: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 2.....	140
Figura 42: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 3.....	140
Figura 43: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 2 e 3.....	141
Figura 44: Investigação de anomalias amostrais pela distância de Mahalanobis.....	144
Figura 45: Correlação entre os dados brutos das variáveis MES e PPI.....	145
Figura 46: Correlação entre os dados brutos das variáveis SVA e MES.....	145
Figura 47: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 2.....	147
Figura 48: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 3.....	148
Figura 49: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 4.....	148
Figura 50: Valores (“scores”) entre as componentes principais 2 e 3.....	149
Figura 51: Valores (“scores”) entre as componentes principais 2 e 4.....	149
Figura 52: Valores (“scores”) entre as componentes principais 3 e 4.....	150
Figura 53: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 2.....	151
Figura 54: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 3.....	151
Figura 55: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 4.....	152
Figura 56: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 2 e 3.....	152
Figura 57: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 2 e 4.....	153
Figura 58: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 3 e 4.....	153
Figura 59: Investigação de anomalias amostrais pela distância de Mahalanobis.....	157

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Critérios para qualidade de sedimentos baseados em determinações de SVA, MES e $f_{oc}$ (USEPA, 2005).....	22
Tabela 02: Pontos de amostragem da CETESB na Bacia do Rio Jundiaí.....	43
Tabela 03: Acidentes com cargas perigosas ocorridos entre 2004 – 2006 na Bacia do Rio Jundiaí.....	44
Tabela 04: Atividade de contaminação na Bacia do Rio Jundiaí em 2006.....	44
Tabela 05: Projeção de crescimento demográfico em algumas cidades da bacia do Rio Jundiaí.....	45
Tabela 06: Demanda hídrica <i>per capita</i> nos municípios da bacia do Rio Jundiaí.....	45
Tabela 07: Situação dos municípios integrantes da bacia do Rio Jundiaí quanto à coleta e tratamento dos esgotos domésticos .....	47
Tabela 08: Levantamento das ETE em operação na bacia do Rio Jundiaí (Dados do Relatório Trienal 2004 – 2006 – Comitê PCJ).....	48
Tabela 09: Discriminação da carga orgânica presente na bacia do Rio Jundiaí.....	49
Tabela 10: Classificação das águas interiores de acordo com o IAP – CETESB.....	51
Tabela 11: IAP – Rio Jundiaí e Ribeirão Piraí – Ano base 2007 .....	51
Tabela 12: Níveis de classificação de metais em material a ser dragado, em base seca (CONAMA 344/04) .....	54
Tabela 13: Variação da sensibilidade para sulfetos em função da temperatura, para o EIS $S^2$ em uso nesse trabalho.....	75
Tabela 14: Condições experimentais utilizadas para as determinações dos MES por espectrometria de absorção atômica por chama.....	78
Tabela 15: Dados das curvas analíticas para os metais Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn, analisados por espectrometria de absorção atômica com chama.....	85
Tabela 16: Parâmetros estatísticos, limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) para os metais Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn, analisados por espectrometria de absorção atômica com chama.....	86
Tabela 17: Dados referentes a dez curvas analíticas para a quantificação de mercúrio total (HgT), pela técnica da espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio.....	87

Tabela 18: Curva de resposta potenciométrica para o teste nº 1 de recuperação do extrator de sulfetos.....	89
Tabela 19: Adições múltiplas de padrão no teste nº 1 de recuperação de sulfetos..	91
Tabela 20: Resultados obtidos nos testes de recuperação de sulfetos utilizando-se o extrator de SVA, com quantificação por adição múltipla de padrão empregando eletrodo íon seletivo (EIS).....	92
Tabela 21: Concentrações de Cu, Ni, Cr, Zn e Pb obtidas por espectrometria de absorção atômica em chama para três aberturas de amostra de sedimento.....	95
Tabela 22: Teste <i>t</i> de dados pareados para a comparação das metodologias de digestão de sedimento objetivando a análise de metais por espectrometria de absorção atômica em chama.....	96
Tabela 23: Concentrações de HgT em água, de agosto a dezembro de 2007.....	102
Tabela 24: Concentrações de HgT em água, de janeiro a abril de 2008.....	103
Tabela 25: Concentrações de HgT em água, de maio a agosto de 2008.....	104
Tabela 26: Concentrações de HgT em água, de setembro a dezembro de 2008.....	105
Tabela 27: Concentrações de HgT em água, de agosto de 2007 a dezembro de 2008.....	106
Tabela 28: Concentrações de COD em água, de agosto a dezembro de 2007.....	110
Tabela 29: Concentrações de COD em água, de janeiro a abril de 2008.....	111
Tabela 30: Concentrações de COD em água, de maio a agosto de 2008.....	112
Tabela 31: Concentrações de COD em água, de setembro a dezembro de 2008...	113
Tabela 32: Concentrações de COD em água, de agosto de 2007 a dezembro de 2008.....	114
Tabela 33: Relações entre COD e HgT obtidas nas águas do Rio Jundiá e Ribeirão Pirai.....	122
Tabela 34: Monitoramento de parâmetros com caráter ambiental no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiá, no ano de 2007, realizado pela CETESB.....	123
Tabela 35: Resultados brutos obtidos nas análises de sedimentos coletados em 20/05/08.....	127
Tabela 36: Resultados brutos obtidos nas análises de sedimentos coletados em 26/08/08.....	128
Tabela 37: Valores mínimos, máximos, médios e desvios padrão dos parâmetros estudados na coleta de 20/05/08.....	133

Tabela 38: Valores mínimos, máximos, médios e desvios padrão dos parâmetros estudados na coleta de 26/08/08.....	134
Tabela 39: Potencial de recobrimento da informação para cada componente principal, relativamente ao conjunto de amostras de <u>20-05-08</u> .....	137
Tabela 40: Contribuição das variáveis originais ( <i>“loadings”</i> ) sobre a formação das componentes principais, nas amostras de <u>20-05-08</u> .....	141
Tabela 41: Características dos agrupamentos identificados pela PCA nº 3, construída a partir do conjunto de dados de <u>20-05-08</u> .....	142
Tabela 42: Potencial de recobrimento da informação para cada componente principal, relativamente ao conjunto de amostras de <u>26-08-08</u> .....	147
Tabela 43: Contribuição das variáveis originais ( <i>“loadings”</i> ) sobre a formação das componentes principais, nas amostras de <u>26-08-08</u> .....	154
Tabela 44: Características dos agrupamentos identificados pela PCA nº 2, construída a partir do conjunto de dados de <u>26-08-08</u> .....	156

## Lista de símbolos e abreviaturas

- APHA: *American Public Health Association*
- AWWA *American Water Work Association*
- BRS bactérias redutoras de sulfato
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- COD carbono orgânico dissolvido
- COT carbono orgânico total
- CVAFS *cold vapor atomic fluorescence spectrometry* ou espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio.
- EIS eletrodo íon-seletivo
- FAAS *flame atomic absorption spectrometry* ou espectrometria de absorção atômica por chama
- IAP índice de qualidade de água bruta para fins de abastecimento público
- IQA índice de qualidade das águas
- MES metais extraídos simultaneamente
- MO matéria orgânica
- MOD matéria orgânica dissolvida
- PEF perda por evaporação forçada
- PET polietileno tereftalato
- PCA *principal component analysis* ou análise de componentes principais
- PCJ bacia hidrográfica dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí
- PPI perdas por ignição
- PVC policloreto de vinila
- SAOB *standard antioxidant buffer* ou tampão antioxidante padrão
- STF sólidos totais fixos
- STV sólidos totais voláteis
- SVA sulfetos volatilizáveis por ácidos
- USEPA United States Environmental Protection Agency
- WEF *Water Environment Federation*

## SUMÁRIO

Currículo Acadêmico.....	x
Resumo .....	xiii
Abstract .....	xiv
Lista de Ilustrações.....	xv
Lista de Tabelas.....	xviii
Lista de Símbolos e Abreviaturas .....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	9
3.1. Sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES).....	11
3.2. Mecanismos de interação metal – sedimento.....	18
3.3. Métodos de determinação dos analitos.....	22
3.4. Mercúrio e matéria orgânica.....	33
3.5. Quimiometria.....	37
3.6. Caracterização da área de estudo.....	39
3.6.1. A bacia do Rio Jundiaí em números.....	39
3.6.2. A bacia do Rio Jundiaí e a legislação – ÁGUA.....	49
3.6.3. A bacia do Rio Jundiaí e a legislação – SEDIMENTO.....	52
4. MATERIAIS E MÉTODO .....	55
4.1. Amostragem, coletas de campo e conservação das amostras.....	57
4.2. Pré-processamento e abertura de amostra para análise de mercúrio total..	63
4.2.1. Amostras de água.....	63
4.2.2. Amostras de sedimento.....	63
4.3. Pré-concentração do analito e determinação de Hg por fluorescência atômica.....	65
4.4. Determinação de carbono em água e matéria orgânica em sedimentos.....	71

4.4.1. Carbono em água.....	71
4.4.2. Matéria orgânica em sedimentos.....	71
4.5. Extração dos Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES).....	72
4.6. Determinação potenciométrica de sulfetos.....	74
4.6.1. Verificação da resposta do eletrodo.....	75
4.6.2. Construção da curva de resposta potenciométrica para sulfetos...	75
4.6.3. Testes de recuperação do sistema extrator de sulfetos e da quantificação por adição de padrão.....	76
4.6.4. Determinação de sulfetos por adição de padrão nas amostras de sedimento.....	76
4.7. Determinação dos metais extraídos simultaneamente (MES) por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).....	77
4.8. Estudo comparativo entre aberturas de amostra para análise de metais.....	78
4.8.1. Digestão idêntica à utilizada para quantificação de mercúrio total..	78
4.8.2. Digestão ácida prevista em APHA, AWWA e WEF (1998).....	79
4.9. Cálculos e tratamento estatístico dos resultados.....	79
4.10. Tratamento dos resíduos gerados durante a pesquisa.....	82
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
5.1. Limites de detecção e de quantificação.....	85
5.2. Testes de recuperação com o extrator de SVA.....	88
5.2.1. Teste nº 1.....	89
5.3. Comparação entre os métodos para abertura de amostra de sedimento objetivando a análise de metais por espectrometria de absorção atômica em chama.....	94
5.4. Pluviosidade.....	98
5.5. Análise de água.....	101
5.6. Análise de sedimento.....	127
5.6.1. Dados brutos das análises de sedimento.....	127
5.6.2. Variação dos parâmetros com a profundidade.....	131
5.6.3. Análise quimiométrica dos sedimentos.....	135
5.6.3.1. Amostras coletadas em 20-05-2008.....	136
5.6.3.2. Amostras coletadas em 26-08-2008.....	144

6. CONCLUSÕES.....	159
7. RECOMENDAÇÕES FUTURAS .....	165
8. REFERÊNCIAS .....	169
APÊNDICES.....	I
I. Reagentes, soluções, materiais e equipamentos.....	III
II. Testes de recuperação de sulfetos por adição de padrão com EIS.....	VIII
III. Determinação de sulfetos por adição de padrão com EIS.....	XX
IV. Valores individuais dos metais extraídos simultaneamente (MES).....	XXV
V. Variação dos parâmetros de sedimento com a profundidade.....	XXIX
VI. Determinação de sulfetos por iodimetria.....	XLVI

# *Capítulo 1*

## *Introdução*

## 1. INTRODUÇÃO:

Em 1974, foi criada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) a Rede de Monitoramento da Qualidade de Águas do Estado de São Paulo, em atendimento à Lei Estadual nº 118/73 (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1973). A Portaria nº 518/04 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004), prevê que os mananciais superficiais devam conter um plano de monitoramento compatível com a legislação vigente. Os objetivos desta rede envolvem o acompanhamento da qualidade dos mananciais, a compatibilidade das características dos corpos d'água frente à capacidade e estruturação das Estações de Tratamento de Água (ETA) existentes em seu percurso e o fornecimento de informações técnicas que possam subsidiar ações preventivas e/ou corretivas de corpos d'água que recebam efluentes domésticos, industriais ou mistos (CETESB, 2009).

Apesar do número de pontos de coletas e de análises físicas, químicas e microbiológicas ter crescido nos últimos anos, o que é positivo, existe uma defasagem real entre os limites de detecção e quantificação das técnicas analíticas utilizadas para fins de pesquisa e os valores limite para contaminantes ambientais, preconizados pela legislação. Artigos científicos contemporâneos alertam para os malefícios causados por determinadas quantidades de substâncias químicas na água, solo ou ar que, apesar disso, estão dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pelos órgãos ambientais.

Em um âmbito mais regional, destaca-se a Bacia Hidrográfica do Rio Jundiáí, uma das mais complexas unidades de gerenciamento hídrico do Estado de São Paulo. É uma sub-bacia pertencente ao Comitê de Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiáí (PCJ), sendo uma Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo, (UGRHI) que recebe como identificação da CETESB o número 5.

Devido ao grande crescimento populacional e industrial nesta região, a demanda por água aumenta a cada ano, sem que estudos técnicos mais elaborados forneçam subsídios ao planejamento do uso deste importante recurso natural, notadamente no

que tange às substâncias contaminantes mais específicas, ainda pouco ou nada abordadas pela atual legislação. Parâmetros como mercúrio total e carbono orgânico dissolvido são importantes indicadores do nível de impactação antrópica nas águas, assim como sulfetos volatilizáveis por ácidos, metais extraídos simultaneamente, porcentagem de matéria orgânica e novamente o mercúrio total, o são para a avaliação da qualidade dos sedimentos dos rios.

Como o comportamento do sistema Hg – MOD é variável para cada região, estudos neste sentido foram realizados na bacia hidrográfica do rio Jundiaí, para se entender qual é o mecanismo predominantemente nesse local, fornecendo indícios de como a MOD influi na disponibilidade do Hg.

O rio Jundiaí é sabidamente impactado, principalmente por receber efluentes domésticos e industriais em diversos trechos; o ribeirão Piraí, principal afluente do mesmo, é um importante fornecedor de águas para tratamento e potabilização objetivando o consumo humano. Frente a isto, um estudo destes corpos aquáticos se torna muito importante para subsidiar futuras tomadas de decisão na região, além da geração de conhecimento acerca da dinâmica e comportamento de espécies metálicas em ambientes tropicais fortemente impactados.

Diante do exposto, fica clara a importância em se estudar a Bacia do Rio Jundiaí, ajudando assim a preencher algumas lacunas do conhecimento que ainda existem no monitoramento das águas e dos sedimentos desta região.

# *Capítulo 2*

## *Objetivos*

## 2. OBJETIVOS:

### - Geral:

- Avaliar a qualidade das águas e dos sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Jundiaí, com relação aos parâmetros químicos mercúrio total, sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES);

### - Específicos:

- Avaliar a concentração de mercúrio total nas águas e sedimentos do Ribeirão Piraí e Rio Jundiaí;
- Estudar a influência do carbono orgânico dissolvido sobre a concentração de mercúrio total nas águas do Rio Jundiaí e Ribeirão Piraí;
- Avaliar o potencial tóxico com relação a metais bivalentes e fases ligantes nos sedimentos da Bacia do Rio Jundiaí;

# *Capítulo 3*

## *Revisão da Literatura*

### 3. REVISÃO DA LITERATURA:

#### 3.1. Sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES):

Com o avanço da ciência e da industrialização, houve uma alteração muito grande no fluxo de elementos químicos entre os principais compartimentos naturais: hidrosfera, atmosfera, litosfera, biosfera e a antroposfera (MANAHAN, 1999). A indústria da transformação, a construção civil, a demanda energética, a conseqüente extração de recursos minerais e a intensificação da produção de alimentos são exemplos de atividades que causam grandes impactos ao ambiente, caracterizando a influência antropogênica no planeta. Os ciclos biogeoquímicos de muitos metais ainda não foram amplamente elucidados, carecendo de pesquisas no sentido de explicar quais as implicações em se perturbar um compartimento ocasionando mobilizações de espécies químicas, transportes, alterações em tempos de residência e modificações nos padrões de interações com a biosfera.

Nesse sentido, estudos de especiação aliados a testes de toxicidade, revelam que a quantificação da concentração total de metais existentes em determinado meio não se traduz em efeitos diretos aos seres vivos (BERRY *et al*, 1996, LARNER *et al*, 2008, VAN DER GEEST, PAUMEN, 2008), fazendo-se necessário avaliar todo um contexto ambiental, levantando quais são as interações do objeto de estudo com a matriz em que se encontra, bem como as possibilidades e probabilidades de sua movimentação e disponibilização à biota.

Dentre todos os compartimentos naturais, os sedimentos dos corpos aquáticos se destacam pela sua complexidade e pela capacidade de concentrar e armazenar substâncias potencialmente tóxicas por muito tempo, sendo que mesmo após o encerramento das atividades-fonte de determinado processo impactante, o sedimento ainda pode continuar liberando contaminantes por vários anos (ARAÚJO *et al*, 2006).

Além dos sulfetos, a matéria orgânica dissolvida ou particulada, os óxi-hidróxidos de ferro (Fe) e de manganês (Mn) e os carbonatos são as principais fases ligantes de metais nos sedimentos, além da fração particulada mais fina, capaz de realizar adsorção (USEPA, 2005). No entanto, em ambientes anaeróbios, os sulfetos praticamente governam a especiação dos metais na maioria dos casos. Desse modo, mesmo em ambientes bastante impactados por efluentes domésticos e industriais, se a presença de sulfetos for bastante elevada, não se verifica toxicidade por parte dos metais (SCHEFFER, SODRÉ, GRASSI, 2007, MARCUSSEN, DALSGAARD, HOLM, 2008).

A formação dos sulfetos se dá em ambientes anaeróbios, pela ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS), na presença de substâncias orgânicas, sejam elas de origem natural ou antropogênica. Esses microrganismos têm a capacidade de mediar a transferência de elétrons entre os doadores (matéria orgânica) e os receptores (sulfatos), oxidando os primeiros e reduzindo quimicamente os últimos, fechando o ciclo redox (WANG, CHAPMAN, 1999). Pode-se dizer que, é na diagênese anaeróbia da matéria orgânica com a redução do sulfato, que se formam os sulfetos de ferro (HANSEN *et al*, 1996b). O resultado desse processo é a mineralização, parcial ou total do carbono e a sulfidização dos sedimentos, formando predominantemente os sulfetos de ferro e manganês, dada a abundância natural destes dois metais (DI TORO *et al*, 1996, RICKARD, MORSE, 2005).

Existe uma região ótima de formação dos sulfetos nos sedimentos, que é intermediária entre a superfície e o fundo: geralmente na superfície, verifica-se a presença de  $O_2$ ,  $NO_3^-$ , Mn (IV) e Fe (III), podendo funcionar como receptores de elétrons em detrimento ao  $SO_4^{2-}$ , resultando em uma menor produção de sulfeto. Em grandes profundidades, a questão é a acessibilidade (difusão) dos íons  $SO_4^{2-}$ , que acaba sendo reduzida, implicando em uma menor disponibilidade de substrato para a produção de sulfeto (YIN *et al*, 2008).

O consumo de matéria orgânica biodegradável pelas bactérias é associado com a redução química de vários oxidantes. No caso da redução dos óxidos de ferro e manganês, há um aumento na liberação dos metais para as águas intersticiais; no caso dos sulfatos, há uma diminuição dos metais devido à formação de sulfetos insolúveis. Conseqüentemente, quando há baixos teores de matéria orgânica biodegradável nos sedimentos, a taxa de conversão das substâncias oxidadas para reduzidas é menor. (LESVEN *et al*, 2008).

Áreas de solo com características sulfato-ácidas, susceptíveis a inundação e alagamentos por efeitos naturais de sazonalidade, formam ambientes anaeróbios intermitentes onde há a redução dos íons Fe (III) a Fe (II) com conseqüente aumento do pH. Isso se deve à atividade das bactérias redutoras de ferro, que normalmente produzem alcalinidade nesse processo, oxidando a matéria orgânica mais lábil como os acetatos. Esse ambiente também facilita a formação de sulfetos (BURTON *et al*, 2008). Além disso, um aumento de pH por si já é responsável pelo aumento na adsorção dos metais nas partículas mais finas do sedimento, devido à diminuição na concorrência pelos sítios de ligação, entre  $H^+$  e os cátions metálicos (MAHONY *et al*, 1996). Não só o pH é um indicador das condições ótimas para a produção de sulfetos, mas também o potencial redox ( $E_H$ ), sendo que a partir de valores menores do que  $-120$  mV já se tem um fator que propicia a redução de sulfato a sulfeto (MARCUSSEN, DALSGAARD, HOLM, 2008).

Os sulfetos de ferro podem se apresentar sob as mais diferentes composições químicas e estruturais, dependendo da sua idade e do local onde se encontram, intercambiando-se com o passar do tempo. As espécies mais lábeis, provenientes de recente formação, são predominantemente a mackinawita (FeS, tetragonal) e a greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>); a espécie mais estável formada apenas por Fe e S é a pirita (FeS<sub>2</sub>), abundante em regiões de atividade vulcânica e hidrotermal. A labilidade da mackinawita é dada pela facilidade em se deslocar o elemento ferro do composto, substituindo-o por outro capaz de formar um sulfeto mais estável, imobilizando-o sob essa forma e liberando cátions Fe para o ambiente (COOPER, MORSE, 1999).

Apesar de pouco comentado, o ferro (Fe) em excesso nos sedimentos também apresenta potencial tóxico às macrófitas aquáticas, causando pontos necróticos em folhas e formação de placas ferruginosas nas raízes, matando-as prematuramente (VAN DER WELLE *et al*, 2006).

A partir da década de 1990, várias pesquisas começaram a ser conduzidas com o objetivo de se avaliar a toxicidade de substâncias orgânicas não iônicas nos sedimentos (DI TORO *et al*, 1991), além da função dos sulfetos na imobilização e biodisponibilização de metais potencialmente tóxicos nessa mesma matriz (DI TORO *et al*, 1990, ANKLEY *et al*, 1993). Muitos metais podem formar sulfetos insolúveis em condições anaeróbias, mas pelo uso, ocorrência, e potencial de contaminação, elegeram-se níquel (Ni), zinco (Zn), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cobre (Cu) como os metais responsáveis pela toxicidade de sedimentos. Em estudos específicos, mercúrio (Hg), prata (Ag) e cromo (Cr) podem também ser avaliados, além do semi-metal arsênio (As) (MORSE, LUTHER III, 1999, USEPA, 2005).

Uma atenção especial começou a ser dispensada à determinação dos sulfetos de ferro lábeis no sedimento, fase esta responsável por ser a fonte de sulfeto para a complexação dos demais metais com potencial contaminante. Estipulou-se então, para efeitos operacionais, uma classe chamada em inglês de “*acid volatile sulfide*” (AVS) que são aqueles sulfetos capazes de se transformar em ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e serem liberados do sedimento na forma gasosa, mediante acidificação do meio com ácido clorídrico (HCl) na concentração final de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e a frio, sob purga de gás inerte (ALLEN, FU, DENG, 1993). O material restante desta extração é filtrado em membranas com porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$  e se realiza a quantificação dos metais de interesse, já citados acima, caracterizando uma outra classe de espécies, chamada de *simultaneously extracted metals* (SEM). Acredita-se que aqueles metais ligados à fase sulfeto, bem como os adsorvidos em óxidos de ferro ou em carbono orgânico particulado são extraídos nesse processo (ALLEN, FU, DENG, 1993, ANKLEY *et al*, 1993, DI TORO *et al*, 1996). Tanto o AVS quanto o SEM ganharam várias traduções em

português, sendo as escolhidas para esse trabalho: sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES), respectivamente.

Essa extração mais branda, assim como outros tipos de extração seqüencial relatados na literatura, não é capaz de recuperar os metais ligados às estruturas de silicato e às formas geoquímicas ou minerais mais recalcitrantes da matriz, apresentando por isso uma boa indicação da biodisponibilidade destes metais às populações bentônicas (LARNER *et al*, 2008) apesar de haver controvérsias neste sentido (RICKARD, MORSE, 2005).

Caso procedimentos mais drásticos fossem utilizados na extração, correria-se o risco de extrair aqueles metais mais insolúveis, menos lábeis portanto, com destruição oxidativa dos sulfetos associados a eles. Isso acarretaria uma superestimação do teor de metais, mas sem a quantificação dos sulfetos correspondentes, podendo resultar em um alto valor teórico de toxicidade por metais, que na realidade não se verificaria (USEPA, 2005).

Como os cinco metais de estudo, Ni, Zn, Cd, Pb e Cu, se apresentam todos sob a forma divalente nos sedimentos (cátions de carga elétrica 2+), e os sulfetos são igualmente divalentes (ânions de carga elétrica 2-), opta-se por fazer um balanço de massa entre a quantidade de sulfetos lábeis existentes e disponíveis para complexação e a soma da quantidade dos metais potencialmente tóxicos, resultando em um critério para a qualidade do sedimento, que matematicamente pode ser escrito como (USEPA, 2005):

$$\frac{\sum MES}{SVA} = \frac{\sum (MES_{Ni} + MES_{Zn} + MES_{Cd} + MES_{Pb} + MES_{Cu})}{SVA} \quad (1)$$

Se tanto os MES quanto os SVA são expressos na mesma unidade de concentração, convencionalmente  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , pode-se dizer que, se a razão MES : SVA  $\leq$  1,0, há predominância ou no mínimo equivalência da fase sulfeto sobre a fase metal e,

dada a alta afinidade entre elas, é de esperar que todos esses metais estejam imobilizados sob a forma de sulfeto metálico sólido no sedimento, tornando-se não disponíveis à biota, e sua concentração nas águas intersticiais da matriz não atinja níveis deletérios aos seres vivos presentes. Não se espera, portanto, toxicidade devido aos metais nesse caso (USEPA, 2005).

Porém, se a razão MES : SVA > 1,0, há grande chance do sedimento e a sua água intersticial apresentarem valores de concentração de metais em patamares capazes de causar toxicidade aos organismos a ele associados.

Atualmente, a maioria dos autores prefere expressar essa relação não mais como uma razão, e sim como uma subtração, de modo que a expressão se torna:

$$\sum MES - SVA = \left( \sum MES_{Ni,Zn,Cd,Pb,Cu} \right) - SVA \quad (2)$$

e a interpretação ambiental é a seguinte: quando  $MES - SVA \leq 0$ , não se espera toxicidade por parte dos metais; se  $MES - SVA > 0$ , efeitos agudos sobre a biota são esperados (DI TORO *et al*, 1990, ALLEN, FU, DENG, 1993, USEPA, 2005).

Expressar a relação entre MES e SVA como uma razão apresenta duas desvantagens: primeira, quando valores muito baixos de sulfeto são comparados com valores relativamente altos de metais, o número resultante é extremamente alto e não diz nada quanto à quantidade de metais que estaria disponível à biota. Em segundo lugar, refinamentos do cálculo levando em conta outras fases ligantes são difíceis de serem realizados (USEPA, 2005).

Em suma, quando os sulfetos superarem estequiometricamente os metais, provavelmente estes últimos estarão apresentando concentrações dentro de níveis seguros para a biota, tanto no sedimento quanto na água intersticial. Caso contrário, os metais poderão representar riscos significativos, se não houver outra fase ligante controlando a sua biodisponibilização. Nessa etapa de análise, torna-se importante

lembrar que os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês dificilmente existem em ambientes anaeróbios e fortemente sulfídricos, mas a matéria orgânica passa a ter grande relevância, já que depois dos sulfetos, ela é a principal fase ligante dos metais e está presente mesmo em ambientes anaeróbicos. Por essa razão, principalmente nos casos em que  $MES > SVA$ , adiciona-se uma variável à expressão, tornando-a (USEPA, 2005):

$$\frac{[(\sum MES) - SVA]}{f_{oc}} \quad (3)$$

sendo que  $f_{oc}$  corresponde à fração percentual em massa de carbono orgânico presente no sedimento.

Quando esse excesso de MES normalizado pelo carbono orgânico apresentar valores menores do que  $130 \mu\text{mol } g_{oc}^{-1}$ , considera-se que haja baixo risco de toxicidade devido aos metais estudados. Se os valores normalizados estiverem na faixa entre  $130 - 3000 \mu\text{mol } g_{oc}^{-1}$ , pode haver toxicidade à biota. Por fim, para valores maiores do que  $3000 \mu\text{mol } g_{oc}^{-1}$ , efeitos biológicos adversos são esperados (BESSER *et al*, 2008).

A classificação da qualidade dos sedimentos preconizada pelo órgão ambiental estadunidense se baseia na quantificação dos MES e SVA nos sedimentos, bem como metais disponíveis nas águas intersticiais e ensaios de toxicidade, resultando em três níveis qualitativos, a saber: aceitável (risco desprezível à biota), incerto (possível risco à biota) e não aceitável (risco iminente à biota, implicando na necessidade de remediações) (USEPA, 2005).

Outra vantagem em se expressar a relação entre MES e SVA como uma diferença é que se pode saber quanto de sulfeto cada metal irá demandar para o controle da sua biodisponibilidade. Pela avaliação da magnitude das constantes dos produtos de solubilidade dos referidos sulfetos, é possível estimar qual metal precipitará

primeiro, bem como se poderá haver deslocamentos (HANSEN *et al*, 1996a). A ordem de solubilidade dos sulfetos metálicos em estudo é a seguinte: FeS > NiS > ZnS > CdS > PbS > CuS (NIZOLI, LUIZ-SILVA, 2009). Vale lembrar que os sulfetos de níquel (millerita – NiS, heazlewoodita – Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e vaesita – NiS<sub>2</sub>), cobre (covellita – CuS e calcocita – Cu<sub>2</sub>S) e mercúrio (cinábrio – HgS), (COOPER, MORSE, 1998, DESROSIERS *et al*, 2008,) não são destruídos pela extração dos SVA, empregando HCl a frio: a recuperação destes metais nos MES se deve à interação deles com outra fase ligante, matéria orgânica por exemplo (USEPA, 2005).

### 3.2. Mecanismos de interação metal – sedimento:

Existem lugares em que se pode identificar a presença de vários metais ocorrendo ao mesmo tempo, com alta correlação entre si, revelando um tipo de contaminação advinda de fontes múltiplas, mas com um comportamento diagenético similar (LI, WEN, ZHU, 2008).

Por outro lado, há estudos mais específicos onde se avalia a relação entre a presença concomitante de sulfetos e de metais menos comuns, como por exemplo o rênio (Re), pois há a tendência de se formar também um sulfeto sólido estável (rheniita, ReS<sub>2</sub>) (CHAPPAZ, GOBEIL, TESSIER, 2008) mas, via de regra, além dos cinco metais mais comuns já relatados, os que mais aparecem como objeto de estudo ambiental são a prata, o cromo e o mercúrio (USEPA, 2005).

A prata (Ag), para ser admitida no cálculo dos MES, deve ter a sua concentração dividida à metade, por uma razão estequiométrica, já que o sólido formado tem a fórmula Ag<sub>2</sub>S. Devido a seu baixo valor da constante do produto de solubilidade ( $5,5 \times 10^{-51}$ ), o critério para se avaliar prata no sedimento é meramente qualitativo: onde houver quantidades mensuráveis de sulfeto lábil, admite-se que não existe prata disponível em quantidades importantes para causar toxicidade (USEPA, 2005). A prata

só poderá ser novamente biodisponibilizada, a partir da oxidação dos sulfetos ou por complexação com mercaptanas, em condições especiais (BELL, KRAMER, 1999).

Para efeitos de biorremediação de solos, íons prata podem ser utilizados para deslocar todos os cinco metais de seus respectivos sulfetos, liberando-os para serem lixiviados em meio ácido e separados da matriz sólida. O efeito da prata não é meramente de agente deslocador de equilíbrio químico, mas age também como catalisador de processos bioquímicos realizados por bactérias ativas no ciclo biogeoquímico do enxofre e do ferro (CHEN, LIN, 2009).

Por analogia, se a mera presença de sulfetos pode ser utilizada como indicador de quantidades seguras de prata, já que a sua solubilidade nessa situação seria de  $2,2 \times 10^{-17}$  mol L<sup>-1</sup>, a princípio, a mesma regra deve valer para o mercúrio (Hg), já que sua constante do produto de solubilidade vale  $1,6 \times 10^{-54}$  e, portanto, sua solubilidade na presença de sulfetos seria de  $1,6 \times 10^{-27}$  mol L<sup>-1</sup>, dez ordens de magnitude menor do que a da prata. No entanto, particularidades do ciclo biogeoquímico do Hg tornam esta avaliação mais complexa.

O mercúrio (Hg) no sedimento pode se ligar a sulfetos, à matéria orgânica, ou ainda a compostos orgânicos sulfurados, migrando entre essas fases, em função das condições ambientais. A tendência do mercúrio é de se concentrar mais nos sedimentos do que na coluna d'água, mesmo em locais onde haja maior oxigenação, ficando claro que neste caso outras fases ligantes além daquela representada pelos sulfetos apresentam papel relevante na sua imobilização (CHIBUNDA, PEREKA, TUNGARAZA, 2008). Relata-se que um excesso de sulfetos pode levar à biodisponibilização do mercúrio, originalmente sob a forma de cinábrio (HgS), tornando-o acessível à biota, por exemplo, em função da formação de Hg(HS<sup>2-</sup>) ou Hg(S<sub>2</sub><sup>2-</sup>) (MOREL, KRAEPIEL, AMYOT, 1998, BELZILE *et al*, 2008).

As condições mais apropriadas para se formar os sulfetos e imobilizar o mercúrio, são as mesmas capazes de promover a sua metilação, transformando-o em

sua espécie mais tóxica, o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ). As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são as responsáveis também por esse processo, que ocorre na interface sedimento-água (LIU *et al*, 2008a).

Com relação ao cromo (Cr), não é possível a formação de um sulfeto de cromo no ambiente (HE *et al*, 2006). Tal espécie química é obtida apenas em condições especiais, associadas à manufatura do aço, como resultado da mistura de reagentes no estado sólido, em temperaturas elevadas (OIKAWA *et al*, 2000, RYAN *et al*, 2002, PAN, GISMUNDO, NIU, 2007). A química do cromo no ambiente se restringe às suas duas principais espécies, Cr (VI) e Cr (III). O Cr (VI) é o estado altamente oxidado, mais solúvel e sabidamente tóxico e cancerígeno (BERRY *et al*, 2004), havendo vários estudos que comprovam os seus efeitos sobre os seres vivos. Por sua vez, o Cr (III) é uma espécie de reduzida solubilidade e de efeito tóxico duvidoso. Nos artigos onde é relatada a toxicidade do cromo, sempre se referem ao Cr (III) como sendo relativamente seguro e estável, do ponto de vista ambiental (BESSER *et al*, 2004).

No ambiente, os sulfetos lábeis têm a capacidade de reduzir o Cr (VI) a Cr (III) facilmente, formando enxofre elementar e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , sendo esse último considerado não tóxico, de acordo com o entendimento vigente. Portanto, os SVA também regulam a biodisponibilidade do cromo, não pela formação de sulfetos insolúveis, mas pela redução a um estado de oxidação que se precipita na forma de hidróxido pouco solúvel (BECKER *et al*, 2006, GRAHAM, WADHAWAN, BOUWER, 2009). Os minerais ferrosos são capazes de catalisar a redução do Cr (VI) pelos sulfetos, em uma reação de segunda ordem, assim como o próprio enxofre elementar formado, que costuma atuar em etapas mais tardias (LAN *et al*, 2007).

Admite-se ainda que, nas condições anóxicas e ricas em matéria orgânica, onde se tem a formação dos SVA, a forma Cr (VI) é termodinamicamente instável, esperando-se encontrar apenas a forma Cr (III) (MDE, 2004, BERRY *et al*, 2004). A reoxidação do Cr (III) a Cr (VI) só é possível em condições especiais, onde haja grande oxigenação, Fe e Mn geralmente na forma de óxidos, além de pequenas quantidades

de matéria orgânica. Grandes quantidades de matéria orgânica inviabilizam o processo, mesmo em ambientes bastante oxidantes.

Substâncias orgânicas liberadas pelo sistema radicular da vegetação formam um ambiente redutor, podendo facilitar a conversão do sulfato a sulfeto, propiciando a redução do Cr (VI) a Cr(III) (ZAZO, PAULL, JAFFE, 2008).

As principais substâncias potencialmente capazes de oxidar o Cr (III) a Cr (VI) no ambiente são o MnO<sub>2</sub> amorfo jovem e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mas, mesmo em condições mais oxidantes, a cinética deste processo é bastante lenta (MARTELLO *et al*, 2007, MAGAR *et al*, 2008).

Em suma, as condições ambientais nas quais se verifica a formação de SVA, são as mesmas que fazem com que o cromo seja encontrado no estado Cr (III), dito como não tóxico (USEPA, 2005).

Resumidamente, com relação ao uso de SVA e MES no que diz respeito a critérios de qualidade dos sedimentos, pode-se observar a Tabela 01.

Tabela 01: Critérios para qualidade de sedimentos baseados em determinações de SVA, MES e  $f_{oc}$  (USEPA, 2005).

Relação entre MES, SVA e $f_{oc}$	Previsão de efeitos biológicos
$\left[ \frac{(\sum MES) - SVA}{f_{oc}} \right] < 130 \mu\text{mol g}^{-1}$	baixo risco de efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni e Zn
$130 \mu\text{mol g}_{oc}^{-1} < \left[ \frac{(\sum MES) - SVA}{f_{oc}} \right] < 3000 \mu\text{mol g}_{oc}^{-1}$	podem haver efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni e Zn
$\left[ \frac{(\sum MES) - SVA}{f_{oc}} \right] > 3000 \mu\text{mol g}_{oc}^{-1}$	efeitos biológicos adversos devido a Cd, Cu, Pb, Ni e Zn são esperados
$SVA > 0,0$	não haverá efeitos biológicos adversos devido à Ag, Hg ou ao Cr
O uso de $\left[ \frac{(\sum MES) - SVA}{f_{oc}} \right]$ , quando $SVA \cong 0,0$	não é conclusiva quanto à toxicidade do Cr

### 3.3. Métodos de determinação dos analitos:

A coleta das amostras é determinante na qualidade do resultado final. Devem ser minimizadas as perdas de sulfeto, seja por volatilização ou por exposição prolongada ao ar o que ocasionaria a ocorrência de oxidações.

A montagem originalmente concebida e amplamente utilizada até hoje para se quantificar MES e SVA consiste de um sistema extrator de purga – e – aprisionamento (“*purge and trap*”) onde se submete a amostra de sedimento a um ataque de HCl a frio, sob purga de gás inerte mais agitação mecânica, produzindo  $H_2S$  que é recolhido em uma solução de retenção de sulfetos, a qual varia a sua composição dependendo do método de quantificação de sulfeto escolhido (ALLEN, FU, DENG, 1993). Gravimetria com íons prata (PETERSON, ANKLEY, LEONARD, 1996), espectrofotometria pelo método do azul de metileno (GONZALEZ, 2002, GRAHAM, WADHAWAN, BOUWER, 2009, NIZOLI, LUIZ-SILVA, 2009), ou ainda a determinação potenciométrica usando

eletrodo íon seletivo (EIS) (REARICK *et al*, 2005, ECHOLS *et al*, 2008,) são os métodos mais citados na literatura, em destaque entre outros que existem.

Há variações no método de extração, as quais podem seguir o mesmo princípio do original (LEONARD, COTTER, ANKLEY, 1996) ou utilizar a técnica dos filmes finos (REARICK *et al*, 2005, ROULIER *et al*, 2008).

Independentemente dos sulfetos, os MES são determinados tomando-se a solução ácida de lixiviação dos sedimentos, restante da análise dos SVA, passando-a por filtração em membrana com 0,45 µm de retenção e determinando-se os teores dos cinco metais de interesse, predominantemente por técnicas de espectrometria atômica, como absorção atômica por chama ou forno de grafite, ou emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

Tanto os valores de SVA quanto os de MES são expressos em base seca, mas analisados em base úmida, daí a necessidade de uma etapa adicional de determinação da porcentagem de umidade da matriz, ou a chamada perda por evaporação forçada (PEF), que se dá em uma estufa a 103 – 105 °C até massa constante. Essa determinação é análoga a que se faz normalmente na determinação de sólidos totais (ST), presentes em amostras de caráter ambiental e sanitário. Secagens a temperaturas mais baixas (60 °C), podem ser mais conservativas com relação às características da amostra, mas levarão mais tempo para serem processadas (DESROSIERS *et al*, 2008).

Quando se deseja determinar o teor de matéria orgânica de um sedimento, metodologias sexagenárias são empregadas (SCHOLLENBERGER, 1945): um analisador de carbono orgânico total para amostras sólidas, que promove a pirólise catalítica, a um alto custo mas já fornece a porcentagem de carbono orgânico ( $f_{OC}$ ); uma digestão úmida, empregando-se reagentes fortemente oxidantes sob aquecimento e gerando resíduos de cromo; ou se fazer a perda por ignição – PPI, que consiste em se submeter uma porção de amostra de sedimento previamente seca, geralmente o

resíduo da PEF, a uma temperatura de 550 °C por pelo menos 4 horas, em uma mufla (HEIRI, LOTTER, LEMCKE, 2001). Esse último é análogo ao utilizado na determinação de sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis (STF e STV), aplicado às amostras de interesse ambiental e sanitário. Modificações nessa técnica permitem estimar também a  $f_{OC}$  com confiabilidade comparável à técnica de carbono orgânico total, com um custo muito menor (SUTHERLAND, 1998).

As determinações químicas de sulfetos, metais e matéria orgânica, principalmente naqueles casos onde foi levantada a hipótese de contaminação das águas intersticiais, carecem de confirmação biológica para um diagnóstico mais preciso e correto quanto ao nível de toxicidade do ambiente.

Os ensaios de toxicidade são realizados em águas e sedimentos, sempre se escolhendo espécies animais e vegetais que sejam bastante sensíveis às alterações do meio, bem como obtenham energia necessária para a manutenção do seu metabolismo a partir deste. Neste contexto, possíveis contaminantes têm o seu efeito deletério avaliado. Os testes podem ser de conotação aguda ou crônica, fornecendo importantes informações quanto ao risco ambiental a que se está sujeito, bem como balizando tomadas de decisão no sentido de conservação ou remediação de áreas impactadas.

O método que utiliza MES, SVA, análise de água intersticial e ensaios de toxicidade para se determinar um critério de qualidade para sedimentos, apesar de bastante completo e multivariado, pode apresentar algumas falhas. A coleta de amostra, etapa sempre crítica e fundamental, seja de água ou de sedimentos, é uma das principais fontes de erros. A perda do analito sulfeto por oxidação ou mesmo volatilização no momento da amostragem é um evento que merece atenção. Além disso, o acondicionamento e a preservação das amostras deve ser feito de forma criteriosa, para preservação do sulfeto (DE LANGE, VAN GRIETHUYSEN, KOELMANS, 2008).

A própria natureza das amostras, de caráter ambiental e sujeita a intempéries, pode fazer com que as médias das concentrações medidas de MES e SVA variem na ordem de 30 % (NIZOLI, LUIZ-SILVA, 2009).

A instrumentação utilizada na extração dos SVA deve passar por constantes testes de recuperação, com o intuito de se verificar vazamentos de H<sub>2</sub>S, subestimando os teores de SVA na amostra em estudo. Esperam-se recuperações da ordem de 87 % (PETERSON, ANKLEY, LEONARD, 1996) a 91 % ou superior (GONZALEZ, 2002, SILVERIO *et al*, 2005), dependendo da técnica de quantificação.

O risco de oxidação dos sulfetos da amostra, quando esta já se encontra no extrator, é menor do que no momento da coleta no campo. Após a acidificação do sedimento, a oxidação do H<sub>2</sub>S liberado é lenta, além de fortemente dependente da concentração de radicais hidroxila (\*OH), motivo pela qual é possível sentir o seu odor no ambiente até com uma certa persistência, ajudando na identificação de vazamentos. Estudos nos quais se utiliza ar ao invés de nitrogênio como gás de arraste, confirmam essa hipótese, onde a espécie mais rapidamente oxidável, o íon bissulfeto (HS<sup>-</sup>) não está presente em quantidades apreciáveis neste pH, e sim a espécie H<sub>2</sub>S dissolvida (GONZALEZ, 2002).

A quantificação dos metais, tanto em sedimentos quanto em águas intersticiais deve ser feita obedecendo a rigorosos critérios analíticos da qualidade, respeitando-se as figuras de mérito de cada técnica. Em escala nacional, mesmo laboratórios certificados não necessariamente mostram proficiência neste tipo de análise, sabidamente em água, mas com prováveis falhas para outros tipos de matrizes mais complexas (JARDIM, SODRÉ, 2009).

Uma predominância dos SVA sobre os MES denota baixa ou nenhuma toxicidade por conta dos metais (ECHOLS *et al*, 2008), mas a contextualização dos resultados obtidos na relação MES – SVA deve levar em conta a sazonalidade (USEPA, 2005), já que, predominantemente na literatura, verifica-se que nas estações

mais quentes há uma maior produção dos SVA, devido principalmente ao metabolismo das bactérias redutoras de sulfato (BRS), responsáveis pela sulfidização dos sedimentos (MARIANI, POMPEO, 2008). A razão de carbono orgânico que é produzido, tanto em ambiente aeróbio quanto anaeróbio, afeta a produção dos sulfetos (DI TORO *et al*, 1996). Portanto, a área de estudo deve ser investigada em diferentes épocas do ano, para uma maior certeza do potencial tóxico frente a complexação de metais (DI TORO *et al*, 1996).

A literatura que aponta para variações sazonais é praticamente toda originária de países de clima temperado. Pesquisas no Brasil revelam que esta variação na produção dos sulfetos ao longo do ano em países de clima tropical pode não ser verificada (SILVÉRIO *et al*, 2005).

Recomendam-se também estudos que investiguem variações horizontais e verticais dos MES e SVA nos sedimentos, melhorando os diagnósticos (USEPA, 2005). Por exemplo, quando o teor de metais diminui com a profundidade, pode significar que houve contaminação somente a partir dos últimos anos (YIN *et al*, 2008).

Apesar da literatura confirmar a hipótese de que um excesso de MES sobre os SVA resulta em toxicidade na maioria dos casos, há que se levar em conta a possibilidade da presença de outras importantes fases ligantes de metais, como o carbono orgânico, capaz de suplementar a ausência dos SVA na função de ligante dos metais, igualmente reduzindo a sua biodisponibilidade. Quantidades de SVA da ordem de  $1 - 10 \mu\text{mol g}^{-1}$  já são consideradas baixas, e a matéria orgânica já desenvolve papel relevante (MAHONY *et al*, 1996). Entretanto, o papel da matéria orgânica é bastante ambíguo, controverso, e não claramente entendido, podendo aumentar, diminuir ou ainda não exercer influência sobre a biodisponibilidade de determinado metal, dependendo das condições ambientais e de qual é esse metal (HÖSS *et al*, 2001). Tomando como exemplo o Hg, ao mesmo tempo em que a matéria orgânica, principalmente na forma de ácidos húmicos e fúlvicos, pode complexar o metal, a sua

biodisponibilidade para alguns tipos de peixe é função da quantidade de matéria orgânica (SUCHANEK, EAGLES-SMITH, HARNER, 2008).

O termo “matéria orgânica”, expresso assim de forma genérica, não vem mais encontrando sustentação na literatura, necessitando de uma complementação que faça alusão à especificação, visando expressar qual o tipo de matéria orgânica que está presente, pois suas características podem facultar comportamentos químicos totalmente antagônicos, dependendo o caso.

Uma confirmação de tal comportamento pode ser obtida com os testes de toxicidade, que apresentam potencialidade em demonstrar viabilidade biológica em meios onde havia uma expectativa de efeitos adversos sobre a flora e fauna bentônica.

O uso dos valores obtidos em PPI, como sinônimo de matéria orgânica, pode ter validade em solos que apresentem baixa carbonatação (BELZILE *et al*, 2008), mas não é uma regra que deva ser cegamente seguida (SUTHERLAND, 1998). Além daqueles que relacionam diretamente matéria orgânica a PPI (SUEDEL, RODGERS, 1994, OGENDI *et al*, 2007, CHIBUNDA, PEREKA, TUNGARAZA, 2008, MARIANI, POMPÊO, 2008, GRAHAM, WADHAWAN, BOUWER, 2009, NIZOLI, LUIZ-SILVA, 2009) alguns autores estimam a fração orgânica dividindo-se o valor da PPI por um número empírico geral, que serve de base aproximada para todos os tipos de solos ou sedimentos (SUTHERLAND, 1998, OGENDI *et al*, 2007, BESSER *et al*, 2008, DE LANGE, VAN GRIETHUYSEN, KOELMANS, 2008). No entanto essa generalização se configura inverossímil, já que a fração de carbono orgânico pode representar normalmente de 10 a 50 % da matéria orgânica (SUEDEL, RODGERS, 1994). Além disso, não são consideradas perdas adicionais de massa devido à destruição de carbonatos (em solos calcáreos), carbono elementar e água estrutural em amostras argilosas (BALL, 1964). Em alguns trabalhos as amostras são submetidas a um ataque ácido (HCl, 6 mol L<sup>-1</sup>) com o intuito de destruição da fase carbonatada, lavagem e secagem antes de proceder com a análise de PPI, eliminando a interferência do carbono inorgânico (MAHONY *et al*, 1996, GRAHAM, WADHAWAN, BOUWER, 2009). No entanto, uma

certa fração do carbono orgânico pode se solubilizar nesse processo, gerando desvios negativos da concentração.

Outros autores ainda definem a PPI como uma análise em dois estágios, sendo o primeiro a degradação térmica da matéria orgânica a 500-550 °C e, o segundo a eliminação dos carbonatos a 900-1000 °C, liberando CO<sub>2</sub> e deixando óxidos, admitindo que a 530 °C não se verificam degradações importantes dos carbonatos. Além da temperatura utilizada, o tempo de aquecimento, a quantidade de amostra e a posição dela na mufla influenciam grandemente nos resultados. Na literatura não existe consenso ou cuidado acerca desses aspectos (HEIRI, LOTTER, LEMCKE, 2001).

Os problemas na análise de PPI são basicamente (SUTHERLAND, 1998):

- possibilidade de nem todo o carbono orgânico ser oxidado na temperatura do ensaio;
- possível degradação de carbono inorgânico, produzindo CO<sub>2</sub>, entre 425 – 520 °C, como nos carbonatos de ferro, magnésio e manganês;
- possível existência de água oclusa nas estruturas intercristalinas de certos materiais, mesmo estes sendo previamente secos, a uma temperatura inferior a 150 °C;
- possível descarboxilação de grupos funcionais orgânicos;
- diversidade dos tipos de amostra inviabiliza um único fator de correção comum a todos eles.

As determinações de matéria orgânica pela técnica da PPI são bastante apropriadas quando é exigida uma menor precisão, como em estudos pedológicos ou arqueológicos (BALL, 1964).

Os testes de toxicidade podem e devem, sempre que possível, ser realizados com sedimentos e águas intersticiais, os quais devem ter os seus teores de SVA e fases ligantes igualmente avaliados. Um diagnóstico integrado, onde se investiga o

potencial tóxico de sedimentos e águas intersticiais, deve lançar mão dos ensaios de toxicidade, que podem esclarecer suspeitas levantadas pelas análises químicas.

Os ensaios de toxicidade também são sujeitos a muitas falhas. A escolha de organismos teste que não interajam de forma adequada com a matriz, pode levar a desvios do método. Da mesma forma, a característica peculiar de alguns organismos bentônicos em concentrar mais do que apenas um metal, pode causar anomalias nos resultados obtidos, com relação àqueles que bioacumulam um único metal. Assim sendo, os estudos de toxicidade mais conclusivos são aqueles realizados com mais do que apenas uma espécie de organismo-alvo para avaliar o potencial tóxico da matriz (DE LANGE *et al*, 2005). Outra questão é a adaptação destes organismos à contaminação: processos de bioirrigação daqueles indivíduos que constroem tubos intercomunicantes, entre as fases sedimento – água, podem amenizar o potencial tóxico do sedimento, tornando-os adaptáveis ao meio (USEPA, 2005). Há ainda organismos que desenvolvem mecanismos enzimáticos específicos de desintoxicação para se defender dos efeitos dos sulfetos (WANG, CHAPMAN, 1999).

Tendo-se um panorama da qualidade da água intersticial, com confiabilidade na coleta (BUFFLAP, ALLEN, 1995) é possível estimar também o quanto de redistribuição de metais pode estar ocorrendo no sistema e, com isso, se há risco para os organismos bentônicos.

Globalmente, um dos aspectos que mais chama a atenção com relação ao uso de MES e SVA para se estimar a toxicidade, é que apenas se considera o sulfeto como fase protetora e conservadora dos sedimentos com respeito à toxicidade dos metais, mas pouco já foi estudado sobre a relação inversa: a toxicidade dos sulfetos, a qual não é desprezível, sendo controlada pela fase metálica.

Há três vertentes fundamentais a serem consideradas com relação ao sulfeto no ambiente aquático: sua toxicidade natural, a atenuação da toxicidade de metais pela sua presença e o efeito sobre a toxicidade de outras substâncias, modificando o

comportamento dos animais. Os sulfetos livres apresentam uma toxicidade maior do que a da amônia, em termos de concentração (a USEPA estabelece o limite de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{H}_2\text{S}$ , enquanto que para  $\text{NH}_3$ , é de  $35 \mu\text{g L}^{-1}$ ) (WANG, CHAPMAN, 1999).

A determinação da concentração do sulfeto é bastante complicada, devido a uma alta instabilidade. Seus efeitos nas macrófitas aquáticas consistem em decomposição radicular, redução do crescimento e eventualmente a morte, se as concentrações estiverem na faixa entre  $10 - 1400 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Nos invertebrados, podem causar bloqueio da respiração anaeróbia pela inibição da enzima citocromo C oxidase, na altura das mitocôndrias, na faixa de  $0,7 - 33 \mu\text{mol L}^{-1}$  (VAN DER WELLE *et al*, 2006).

Apesar da concentração dos sulfetos em água doce ser normalmente menor do que em água salgada, a tolerância dos organismos que vivem nos rios e lagos também o é (WANG, CHAPMAN, 1999).

O ferro é o principal controlador, mas o zinco também tem um papel relevante no controle dos sulfetos livres, já que o sulfeto de zinco, principalmente nas camadas mais expostas do sedimento, é mais refratário à oxidação do que o de ferro ou manganês, funcionando como um protetor de sulfetos (LIBER *et al*, 1996).

De qualquer forma, um estudo que leva em consideração os parâmetros físicos (granulometria), químicos (MES, SVA, matéria orgânica, demais fases ligantes) e toxicológicos (ensaios de toxicidade), tanto na água quanto nos sedimentos, se não abrange todos os aspectos da questão, aproxima-se bastante da situação real. Essa transição intercompartimentos é bastante complexa e dinâmica, o que demanda vários estudos de confirmação e aprimoramento dos critérios de qualidade para águas e sedimentos. Além de fenômenos naturais de ressuspensão das partículas (CANTWELL, BURGESS, KING, 2008), os próprios organismos bentônicos, em seus processos de bioturbação e bioirrigação fazem da região superficial dos sedimentos uma zona de miscigenação, podendo disponibilizar agentes contaminantes dos sedimentos para a água (DI TORO, 1996, HANSEN *et al*, 1996b, PETERSON, ANKLEY, LEONARD,

1996). Processos de dragagem de sedimentos, os quais expõem o material a um ambiente mais oxigenado, podem transformar os sulfetos em sulfatos, baixando o pH do meio e aumentando a disponibilidade de alguns metais (MADDOCK *et al*, 2007).

Nos últimos anos, trabalhos que salientam a importância de complexos sulfeto-metálicos em ambientes oxigenados como as águas superficiais vem sendo publicados, onde se verifica que mesmo nessas condições, a decomposição destes complexos leva dias para ocorrer (SCHEFFER, SODRÉ, GRASSI, 2007).

Outras fontes de contaminação que não os metais ficam fora desta análise que utiliza os parâmetros MES e SVA (ARAÚJO *et al*, 2006). Os testes de toxicidade podem chamar a atenção para esse aspecto, em situações onde não se espera potencial tóxico para a matriz (MES < SVA), mas esta é verificada mesmo assim, denotando a presença de outros agentes que o modelo não contempla (DE LANGE, VAN GRIETHUYSEN, KOELMANS, 2008). Além disso, o modelo é muito bom para prever toxicidade aguda, mas não contempla os possíveis efeitos causados por bioacumulação (ANKLEY, 1996). As transições de fase sólida dos sulfetos de ferro, que de mackinawita e greigita passam a pirita, podem causar uma redistribuição dos metais coprecipitados nessa reorganização estrutural (MORSE, LUTHER III, 1999), mas não necessariamente, já que outras fases ligantes podem ser formadas nessas novas condições (LI, WEN, ZHU, 2008, VAN DER GEEST, PAUMEN, 2008). Efeitos antagônicos, aditivos ou sinérgicos, bem como a biomagnificação, não são contemplados pelo modelo (USEPA, 2005).

Outro fato importante, não mensurável pelas análises de MES e SVA, é o de sulfetos de ferro serem importantes também no tratamento de águas subterrâneas contaminadas por solventes organoclorados, formando barreiras reativas impermeáveis (*permeable reactive barrier* – PRB). O tricloroetileno (TCE) pode ser degradado por monossulfeto de ferro amorfo, resultando em grandes quantidades de acetileno, cujo mecanismo é desconhecido. O sulfeto de ferro mais cristalino (pirita) apresenta eficiência menor (HE, WILSON, WILKIN, 2008).

No Brasil, existem grupos bastante empenhados no estudo da qualidade dos sedimentos, principalmente em áreas altamente urbanizadas e industrializadas, mas ainda não há uma legislação vigente a esse respeito (MARIANI, POMPÊO, 2008, JARDIM, ARMAS, MONTEIRO, 2008, NASCIMENTO, MOZETO, 2008, BORGES *et al*, 2007, MOZETO, UMBUZEIRO, JARDIM, 2006). Iniciativas estaduais importantes vêm sendo feitas nos últimos anos, principalmente pela CETESB em São Paulo (ARAÚJO *et al*, 2006) mas o alto custo das amostragens, dentre outros fatores técnicos e políticos, fez com que este processo só se iniciasse em 2002, apesar do histórico da instalação de indústrias fortemente poluidoras já se remeter a 1964 (NIZOLI, LUIZ-SILVA, 2009).

Essa lacuna precisa ser preenchida, já que em outros países, tomadas de decisão no sentido de controle de drenagem (BOMAN, ASTROM, FROJDO, 2008), dragagem de rios poluídos (PRICA *et al*, 2008), remediação de áreas impactadas ou ações de conservação e manejo de espécies (USEPA, 2005) e planícies alagadas (VAN DER GEEST, PAUMEN, 2008) costumam ser realizadas à luz de estudos dessa magnitude.

Mesmo efluentes fortemente contaminados por metais, como drenagem ácida de minas de carvão, podem ser tratados utilizando-se o conhecimento dos MES e SVA, aliados à tecnologia obtida em estudos de áreas alagadas (do inglês, *wetlands*) que se constituem em áreas inundadas contendo espécies vegetais, capazes de imobilizar metais entre outros contaminantes (MORRISON, APLIN, 2009). Os SVA podem exercer papel importante também na biodisponibilidade de metais provenientes de xisto (OGENDI *et al*, 2007), e até em áreas que recebiam lixívia de antigas minas de mercúrio e enxofre (SUCHANEK *et al*, 2008).

### 3.4. Mercúrio e matéria orgânica:

O mercúrio é um elemento bastante tóxico, notadamente sob a forma orgânica, sendo o seu ciclo biogeoquímico bastante complexo e ainda não totalmente desvendado. É comprovada na literatura a sua capacidade de bioacumulação e biomagnificação (RAVICHANDRAN, 2004).

Além do mercúrio elementar, as outras formas predominantes de mercúrio no ambiente aquático são o mercúrio inorgânico (principalmente cloreto e sulfeto) e mercúrio orgânico, com destaque para o metilmercúrio.

O metilmercúrio é a forma mais facilmente bioacumulada nos organismos, chegando aos níveis superiores da cadeia alimentar. É resultado de um processo de metilação, realizado principalmente por bactérias redutoras de sulfato, em ambientes anóxicos como a superfície dos sedimentos. A desmetilação pode ser feita por vias fotoquímicas e/ou biológicas (MOREL, KRAEPIEL, AMYOT, 1998).

De forma resumida, o fluxo de mercúrio nos compartimentos abióticos se apresenta da seguinte forma: a presença do mercúrio no ar é predominantemente sob a forma de Hg(0) gasoso, ou aderido à partículas suspensas. A passagem do mercúrio do ar para a água e os solos pode se dar por deposição seca ou úmida (FOSTIER *et al*, 2005), sendo que a presença de matéria orgânica ajuda na fixação (HISSLER, PROBST, 2006). Em épocas de chuva, o mercúrio já presente no solo pode ser lixiviado e transferido para as águas (LIU *et al*, 2008b), onde pode ser transportado até os estuários, regressar ao ar por processos fotoquímicos ou ainda se acumular nos sedimentos. Além disso, existem minas de cinábrio (HgS) que são jazidas naturais exploradas pelo homem. Um resumo do ciclo do mercúrio no ambiente pode ser visto na Figura 01.

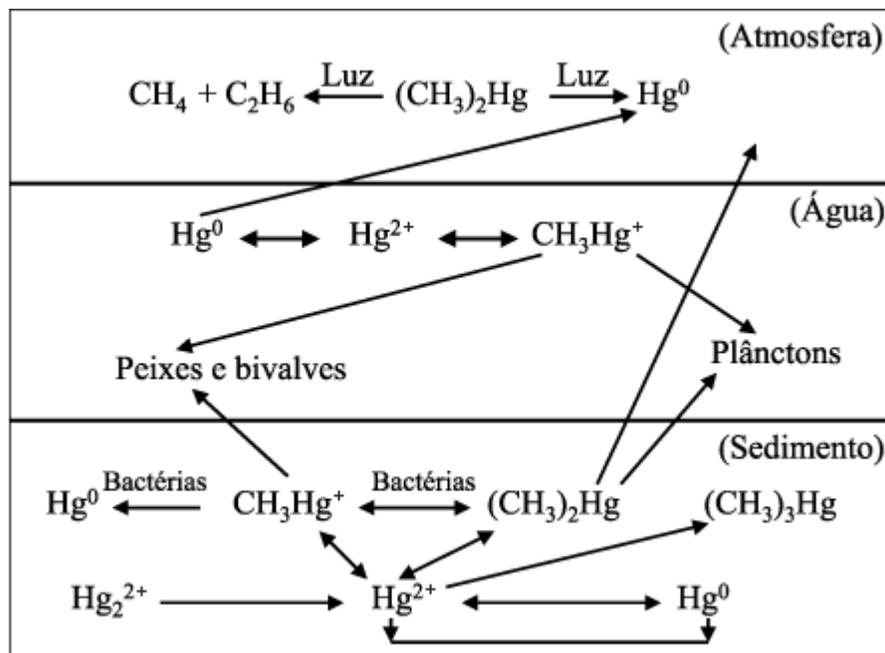


Figura 01: Ciclo do Hg em ambientes naturais. Fonte: BISINOTI, JARDIM (2004).

Todas essas transferências do mercúrio entre os compartimentos abióticos dependem de fenômenos naturais (pluviosidade, fluviosidade, velocidade dos ventos, insolação, temperatura, vulcanismo), atividades antrópicas (industrialização, mineração, queima de combustíveis fósseis, despejo de efluentes doméstico e industrial), atividades biológicas (microbiologia, presença de organismos bentônicos) e das características próprias de cada compartimento abiótico em estudo (pH,  $E_H$ , temperatura e a ocorrência de fases ligantes, como particulados, sulfetos, matéria orgânica, óxidos, hidróxidos e carbonatos).

Nas águas, a matéria orgânica dissolvida (MOD) é a fase mais importante relacionada ao transporte de mercúrio. Sua capacidade complexante se deve principalmente aos grupos funcionais de enxofre reduzido, como os tióis, presentes em quantidades minoritárias, mas que atuam como fortes ligantes com relação ao metal (HAITZER, AIKEN, RYAN, 2003).

A MOD é diretamente relacionada com a disponibilidade do mercúrio em sofrer transformações químicas, tanto na interface água-ar, quanto na interface água-

sedimento. Mais do que a quantidade, é o tipo de MOD que governará os processos de especiação nos compartimentos abióticos (HAN *et al*, 2006) e, por isso, várias técnicas têm sido propostas para se elucidar a composição da matéria orgânica no ambiente (WU *et al*, 2004, FU *et al*, 2007).

Na interface água-ar, é conhecido que a radiação ultravioleta (UV), proveniente da luz solar, é capaz de induzir modificações fotoquímicas na especiação do mercúrio (PETERS *et al*, 2007), sendo estas variáveis ao longo do dia (GARCIA *et al*, 2005, GARCIA, AMYOT, ARIYA, 2005). Os ácidos húmicos e fúlvicos, formas predominantes de carbono orgânico aquático (DE OLIVEIRA *et al*, 2007), são capazes de reduzir o Hg(II) a Hg(0), sendo esse último facilmente deslocado a partir da coluna d'água para atmosfera, diminuindo o potencial de metilação e bioacumulação do corpo aquático. Por outro lado, existem sítios ácidos na matéria orgânica, capazes de complexar metais, como ácidos carboxílicos, fenóis e, especialmente no caso do mercúrio, tióis, sulfetos e outros grupos sulfurados reduzidos, que fazem com que o metal não se disponibilize para reações químicas de óxido-redução, mantendo-se na coluna d'água (BARRINGER *et al*, 2006).

Quando correlações positivas entre as concentrações de Hg e MOD são encontradas em um corpo d'água (DENNIS *et al*, 2005), isso geralmente significa que o Hg é derivado de áreas alagáveis e solos ricos em matéria orgânica, sendo lixiviado até as águas (AKERBLOM *et al*, 2008). Quando o Hg é predominantemente de fontes atmosféricas, essa relação com a matéria orgânica nem sempre é inequívoca (HE *et al*, 2007).

Em geral, quando se têm grandes concentrações de mercúrio, os ácidos húmicos promovem a redução química. Quando se tem uma quantidade muito grande de ácidos húmicos, esses acabam inibindo o processo fotoquímico da redução por amenizarem a penetração dos raios solares incidentes, atribuindo cor às águas, além de complexarem o metal (O'DRISCOLL *et al*, 2006). A direta oxidação da MOD pela radiação UV pode também produzir radicais hidroxila (OH<sup>\*</sup>) capazes de oxidar o Hg(0) a Hg(II) (WHALIN,

KIM, MASON, 2007). Em águas da Bacia Hidrográfica do Rio Negro, na Amazônia brasileira, foram detectados mecanismos fotoquímicos envolvendo o peróxido de hidrogênio que, em função do pH, podem tanto reduzir, quanto oxidar espécies de mercúrio. As águas negras, por exemplo, apresentam via de regra um pH ácido, favorecendo a espécie Hg(II) que se estabelece na coluna d'água, notadamente na estação seca (JARDIM *et al*, 2009 - submetido).

Já na interface água-sedimento, local onde majoritariamente ocorre o fenômeno de metilação (COVELLI *et al*, 2008), a matéria orgânica pode tanto promover quanto inibir o processo, que converte o mercúrio em sua forma mais tóxica, o metilmercúrio, capaz de se bioacumular e biomagnificar na fauna aquática (DROTT *et al*, 2008). A MOD pode complexar fortemente o Hg(II), indisponibilizando-o para ser metilado pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS), principalmente quando sulfetos inorgânicos não são detectados, pois, caso contrário, pode haver competição pelo metal (CHADWICK *et al*, 2006), inclusive com dissolução do HgS inorgânico pelos sítios sulfurados da MOD (BARRINGER *et al*, 2006). Além disso, pode promover a já mencionada redução Hg(II) – Hg(0), diminuindo o aporte nas águas.

Deve-se salientar ainda que é sob a forma de HgS, e não como íon Hg<sup>2+</sup>, que o mercúrio adentra a membrana celular das BRS (BENOIT *et al*, 1999, HAMMERSCHMIDT *et al*, 2008).

Em meio ácido, o próton compete pelos sítios ácidos da MOD, fazendo com que esta perca muito de seu potencial complexante dos metais, tornando o Hg mais livre para sofrer metilação, já que o pKa dos grupos tiol é maior do que os pH encontrados nas águas ácidas (HAITZER, AIKEN, RYAN, 2003).

Quando a MOD é mais lábil e degradável, a metilação é favorecida (BISINOTI, SARGENTINI JR., JARDIM, 2007), provavelmente pelo crescimento microbiológico. Uma vez formado, o metilmercúrio terá sua solubilidade facilitada em meio a grandes quantidades de MOD, aumentando sua concentração na fase aquosa.

### 3.5. Quimiometria:

O uso da quimiometria em estudos de caráter ambiental tem contribuído muito como suporte nas tomadas de decisão (JOHNSON, ERLICH, 2001). Já existem relatos na literatura sobre um novo ramo, o da ambientometria, do inglês “*environmetrics*”, que seria uma quimiometria aplicada a amostras de origem ambiental (SPANOS *et al*, 2008).

Normalmente em estudos estatísticos, verifica-se uma grande quantidade de amostras e poucos parâmetros sendo estudados: é o caso, por exemplo, dos censos governamentais ou mesmo das pesquisas eleitorais, onde milhares de pessoas (amostras) são questionadas sobre alguns temas de interesse (parâmetros).

Em pesquisas ambientais, a matriz de dados apresenta características diferentes: poucas amostras e muitos parâmetros sendo avaliados conjuntamente. Isso se deve aos altos custos do procedimento de amostragem e da necessidade de se avaliar multidisciplinarmente as áreas de estudo, o que exige análises físicas, químicas, microbiológicas, hidrológicas etc.

Pela forma como os dados ambientais se apresentam, um tipo diferente de estatística deve ser empregada. Uma estatística para dados multicriteriais se faz necessária, surgindo então as análises multivariadas, capazes de permitir o estudo de uma amostra levando em conta não só uma variável por vez, mas todas simultaneamente.

Quando, para apenas uma amostra, mais de 10 variáveis são avaliadas, apresentar os inúmeros resultados graficamente se torna uma tarefa difícil. Porém, há casos em que algumas variáveis apresentam um alto grau de correlação entre si, fornecendo, portanto, informações equivalentes a respeito da amostra. Nesses casos, pode-se propor uma redução no conjunto de dados, a fim de simplificar e melhorar a visualização do todo.

A Análise de Componentes Principais (do inglês, “*Principal Component Analysis*”), simplificada pela sigla PCA, é uma técnica de redução do conjunto de dados quando esses apresentam redundância ou, em outras palavras, variáveis altamente correlacionadas.

Além disso, por essa técnica é possível relacionar variáveis que possuam unidades de medida totalmente diferentes, pré-processando e padronizando os seus “pesos” ou graus de importância, mesmo que os dados originais apresentem variâncias distintas (MILLER, MILLER, 2005).

A literatura apresenta vários exemplos de como a análise de componentes principais (PCA) pode ser utilizada em problemas ambientais, como na avaliação de parâmetros de caracterização de sedimentos de acordo com a sua profundidade (BOMBINO *et al*, 2008), correlação entre diferentes variáveis ambientais como sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA), carbono orgânico total (COT) e concentração de metais, e a origem de amostras de sedimentos do rio Tietê (BORGES *et al*, 2007), estudo de contaminação por metais pesados em sedimentos de portos sudaneses ao longo da costa do Mar Vermelho (IDRIS, 2008), correlação entre efeitos antrópicos e potencial contaminação por íons metálicos nos sedimentos do rio Bormida, Itália (MARENCO *et al*, 2006), distribuição de fontes de contaminação por interferentes endócrinos nas águas e sedimentos de portos espanhóis (PERÉ-TREPAT *et al*, 2004), identificação de fontes de contaminação por cobre em águas superficiais urbanas e o efeito da sazonalidade e espacialidade sobre a concentração do metal (SODRÉ *et al*, 2005), observação de afinidades e discrepâncias entre diferentes tipos de águas e caracterização dos principais fatores que afetam a composição de sedimentos e material particulado suspenso da baía de Termaikos, Grécia (VIOLINTZIS, ARDITSOGLU, VOUTSA, 2009), diferenciação entre fontes naturais e antrópicas para determinados metais nos sedimentos do lago Dongjiu, China (WU *et al*, 2007), monitoramento da contaminação de uma área industrial de Veneza, Itália, além da proposição de um modelo para futuras contaminações (CARRER, LEARDI, 2006),

influência do regime alimentar e contaminação de certos órgãos de peixes por mercúrio na bacia amazônica, Guiana Francesa (RÉGINE *et al*, 2006).

Diante do exposto fica evidente a usabilidade e a pertinência da análise de componentes principais (PCA) como ferramenta estatística no tratamento de dados de origem ambiental.

### *3.6. Caracterização da área de estudo:*

#### *3.6.1. A bacia do Rio Jundiaí em números (COMITÊ PCJ, 2009)*

O Rio Jundiaí, com sua nascente a 1.000 m de altitude na Serra da Pedra Vermelha (Mairiporã), apresenta desnível topográfico total em torno de 500 m, em uma extensão aproximada de 110 km. A Bacia do Rio Jundiaí representa 7,3 % da Unidade PCJ, apresentando uma área de drenagem de 1.114,03 km<sup>2</sup>, totalmente dentro do Estado de São Paulo, sendo afluente do Rio Tietê. O período chuvoso costuma ocorrer entre os meses de outubro e abril, enquanto que o de estiagem entre maio e setembro. O índice pluviométrico médio varia entre 1.200 e 1.800 mm anuais.

Verificam-se ainda várias áreas de proteção ambiental (APA) e unidades de conservação (UC), com destaque para a do município de Jundiaí e Cabreúva, que abriga enorme biodiversidade e constitui o maior remanescente de Mata Atlântica do PCJ, na Serra do Japi. Nas Figuras 02, 03 e 04 pode-se ver melhor a localização geográfica da Bacia do Jundiaí.

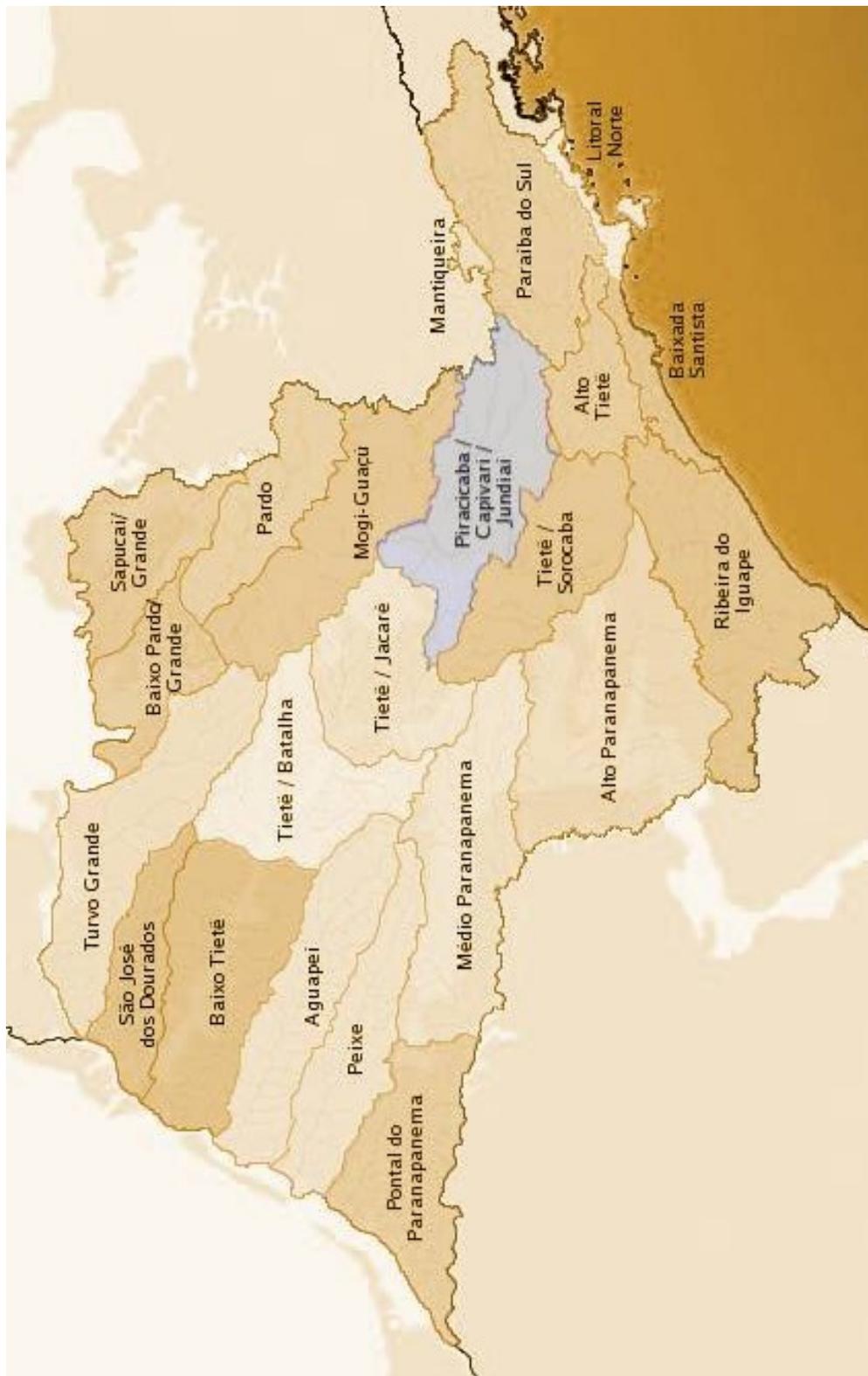


Figura 02: Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo, com destaque para a Bacia dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (fonte: COMITÊ PCJ, 2009 modificado).

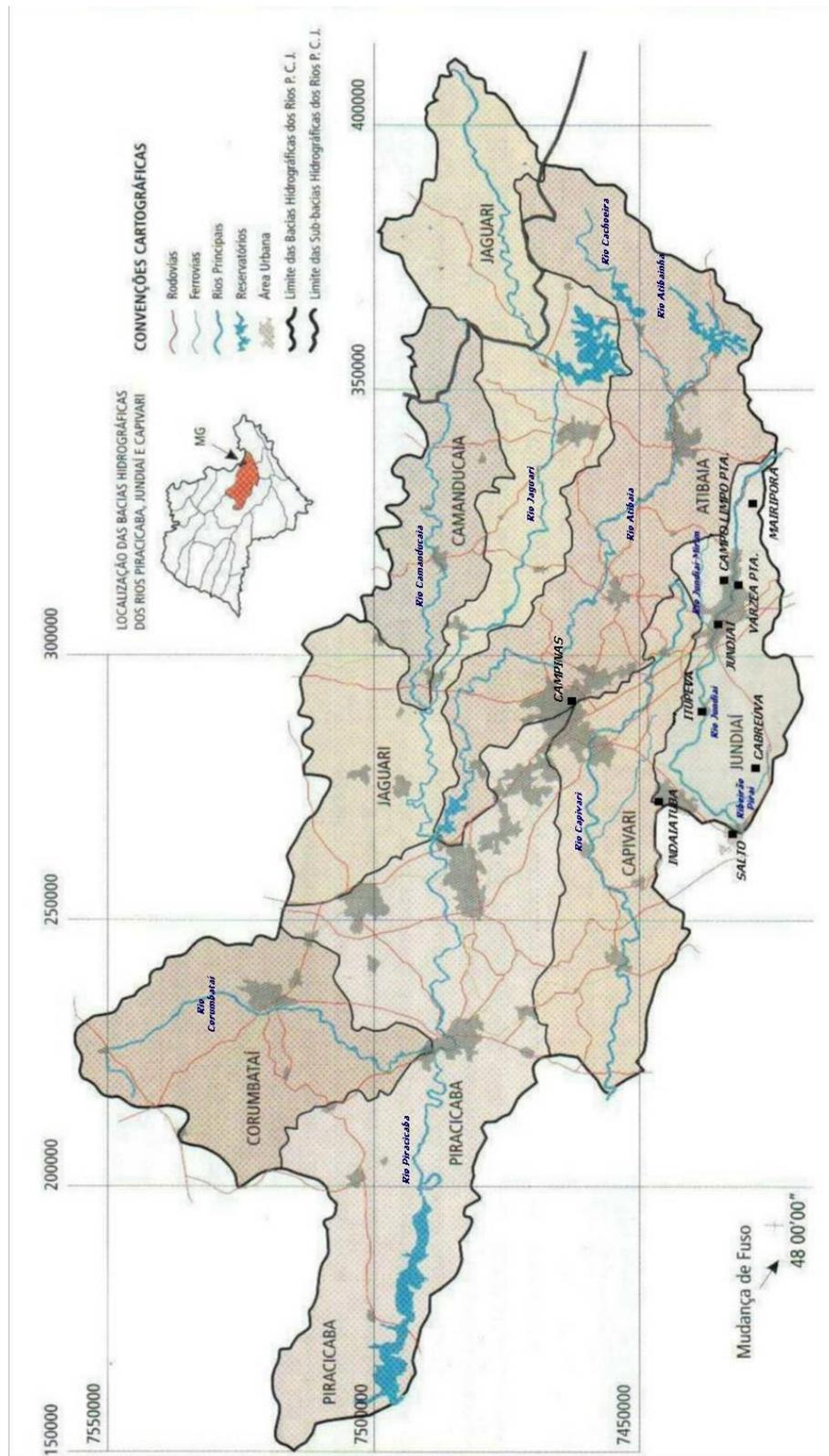


Figura 03: Bacias integrantes do Comitê PCJ (fonte: COMITÊ PCJ, 2009 modificado).



Figura 04: Bacia hidrográfica do Rio Jundiaí (fonte: COMITÊ PCJ, 2009 - modificado).

Há na região intensa industrialização, onde é possível destacar as modalidades alimentícia, de bebidas, têxtil, material de transporte, química e petroquímica, material elétrico e de comunicações, mecânica, farmacêutica e perfumaria, borracha, embalagens, auto-peças, cerâmica, fósforos, calçados, couro, fertilizantes, instrumentos musicais, bombas hidráulicas, fibras, papel, motor a diesel, automobilística, microtratores e celulose, reunindo características preocupantes para uma bacia hidrográfica.

Atualmente, a CETESB possui 16 pontos de monitoramento de água e apenas um ponto de sedimento, na Bacia do Rio Jundiaí. Na Tabela 02 está descrita a localização dos pontos de amostragem nesta bacia.

Tabela 02: Pontos de amostragem da CETESB na Bacia do Rio Jundiáí.

Código	Latitude	Longitude	Manancial	Local	Município
IRIS 02100	23 15 43	47 03 28	Rib Piraí	Captação de Cabreúva, bairro Jacaré	CABREÚVA
IRIS 02200	23 14 52	47 04 24	Rib Piraí	Ponte Rod. Mal. Rondon, defronte indústria Crown Cork	CABREÚVA
IRIS 02250	23 14 24	47 05 01	Rib. Piraí	Estr. terra, antes da indústria BIC	CABREÚVA
IRIS 02400	23 15 44	47 07 13	Rib. Piraí	Estr. Faz. Santana, 500 m do trevo	CABREÚVA
IRIS 02600	23 15 23	47 10 34	Rib Piraí	Rod. Mal. Rondon, km 91 – Olaria Tijolar	CABREÚVA
IRIS 02900	23 11 12	47 14 44	Rib Piraí	Barragem da captação dos municípios Salto – Indaiatuba	CABREÚVA
JUNA 02010	23 12 30	46 46 07	Rio Jundiáí	Captação de Campo Limpo Paulista	CAMPO L.P.
JUNA 02020	23 12 13	46 46 23	Rio Jundiáí	Ponte Av. Aderbal da Costa Madeira 50m jusante do lançamento da Krupp	CAMPO L.P.
JUNA 02100	23 12 29	46 48 30	Rio Jundiáí	Estr. da Várzea, 3001	CAMPO L.P.
JUNA 04150	23 11 52	46 51 59	Rio Jundiáí	Av. Antonio Frederico Ozanam, 1440 – Vulcabrás	VÁRZEA P.
JUNA 04190	23 08 49	47 01 22	Rio Jundiáí	Ponte de acesso à Akso Nobel	ITUPEVA
JUNA 04200	23 08 18	47 05 05	Rio Jundiáí	Ponte na Estr. Bairro Monte Serrat	ITUPEVA
JUNA 04270	23 06 26	47 10 24	Rio Jundiáí	Ponte de concreto – Distrito de Itaiçi	INDAIATUBA
JUNA 04600	23 08 17	47 13 03	Rio Jundiáí	Debaixo da ponte próx. ETA – SAE, área urbana – <i>ponto de coleta de sedimentos</i>	INDAIATUBA
JUNA 04700	23 11 42	47 16 07	Rio Jundiáí	Ponte no Jd. Nações	SALTO
JUNA 04900	23 12 36	47 17 28	Rio Jundiáí	Ponte na Praça Álvaro Guião, próx. foz c/ Tietê	SALTO

Fonte: COMITÊ PCJ (2009) modificado.

Um indicador da industrialização na Bacia do Jundiáí é o relatório da CETESB a respeito dos acidentes com cargas perigosas, que aponta 9 eventos de relevância no triênio 2004-2006, conforme apresentado na Tabela 03.

Tabela 03: Acidentes com cargas perigosas ocorridos entre 2004 – 2006 na Bacia do Rio Jundiáí.

<b>Município</b>	<b>Produtos já identificados em acidentes</b>
Itupeva	Silicato de sódio, enxofre
Jundiáí	Hidrogênio comprimido, óleo diesel, limoneno, metacoloro (herbicida), melaço de cana
Salto	Policrom (resinas derivadas de ftalatos), óleos básicos (servem como base para a composição de lubrificantes)

Fonte: COMITÊ PCJ (2009) modificado.

Outro indicador que denota a relevância dos problemas ambientais na região, é o relatório de atividade de contaminação na bacia, devido predominantemente às atividades dos postos de combustíveis, conforma mostra a Tabela 04.

Tabela 04: Atividade de contaminação na Bacia do Rio Jundiáí em 2006.

Município	Atividades de Contaminação						
	Indústria	Comércio	Postos de Combustível	Resíduo	Acidentes	Agricultura	
Campo Limpo Paulista	-	-	1	-	-	-	
Várzea Paulista	1	-	-	1	-	-	
Jundiáí	3	-	24	-	-	-	
Indaiatuba	1	-	2	-	-	-	
Itupeva	-	-	-	-	-	-	
Salto	-	-	2	-	-	-	

Fonte: COMITÊ PCJ (2009) modificado.

A médio e longo prazo, serão necessários mananciais alternativos, destinados à captação de água para fins de abastecimento, visando atender à demanda nas cidades de Campo Limpo Paulista, Várzea Paulista, Jundiáí, Itupeva, Indaiatuba e Salto, onde

vivem cerca de 1.000.000 de pessoas, se forem mantidos os padrões atualmente observados, de incremento na demanda de consumo. Na Tabela 05 se pode observar uma projeção de crescimento demográfico previsto para as próximas décadas.

Tabela 05: Projeção de crescimento demográfico em algumas cidades da bacia do Rio Jundiaí.

Município	Projeções populacionais (hab.)		
	2010	2015	2020
Campo Limpo Paulista	79.238	84.759	89.277
Várzea Paulista	112.972	120.850	127.852
Jundiaí	365.415	381.230	393.557
Indaiatuba	196.645	218.097	236.809
Itupeva	35.228	39.286	42.841
Salto	115.315	125.167	133.549
Total	904.813	969.389	1.023.885

Fonte: COMITÊ PCJ (2009) modificado.

Na Tabela 06 é apresentada a demanda hídrica *per capita* dos municípios da bacia do Rio Jundiaí.

Tabela 06: Demanda hídrica per capita nos municípios da bacia do Rio Jundiaí.

Município	Área (km <sup>2</sup> )	População Urbana	Consumo médio per capita de água (L hab <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> )
Campo Limpo Paulista	84	70.833	356
Várzea Paulista	36	103.744	269
Jundiaí	450	325.262	329
Indaiatuba	196	170.062	414
Itupeva	299	24.455	319
Salto	160	103.407	350

Fonte: COMITÊ PCJ (2009) modificado.

Na unidade PCJ foi construído o Sistema Cantareira, constituído por um conjunto de reservatórios, túneis e uma estação elevatória, destinado a abastecer cerca de 9 milhões de pessoas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), respondendo por cerca de 50 % da demanda. Seus reservatórios fazem com que a vazão dos rios da Bacia PCJ seja diminuída, já nas suas cabeceiras, transpondo  $33 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  da Bacia do Rio Piracicaba, para a Bacia do Rio Tietê. Há também dentro da Unidade PCJ, uma transposição da Bacia do Rio Piracicaba, para a Bacia do Rio Jundiaí, visando o abastecimento da própria cidade de Jundiaí, onde o Rio Atibaia contribui com cerca de  $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Com o desenvolvimento dos municípios da PCJ, concomitantemente ao contínuo desenvolvimento da RMSP, ficou caracterizada uma intensa disputa pela água na região.

Apesar das políticas estaduais e renovações de outorga (em Agosto de 2004) terem feito com que o Sistema Cantareira liberasse mais água para a Bacia PCJ, a disponibilidade hídrica para a sub-bacia do Jundiaí são os mesmos  $3,30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  desde 2002, contabilizando-se  $2,30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  normalmente presentes, mais a já citada reversão de  $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  proveniente do Rio Atibaia. Paradoxalmente, comparando-se todas as sub-bacias da Unidade PCJ nos últimos 4 anos, somente a do Jundiaí apresentou aumento na captação.

Em termos de águas subterrâneas, a Bacia do Jundiaí é servida por três aquíferos, Cenozóico, Tubarão e Cristalino Pré – Cambriano. Destes, o último é o principal, responsável por 79,1 % da vazão. Como os afloramentos deste aquífero se situam em áreas densamente povoadas e, portanto, com maior aporte potencial de cargas poluidoras, medidas de preservação devem ser fortemente incentivadas e adotadas. À parte o aspecto qualitativo, o quantitativo também deve ser cuidadosamente monitorado, para que um excesso de exploração, não suplante a capacidade de recarga do aquífero. O termo exploração, em geologia, se refere à retirada do recurso natural do ambiente, por meio de instrumentação adequada, para fins de beneficiamento, transformação e utilização (COM CIÊNCIA, 2009).

Atenção especial deve ser dada aos índices de demanda e oferta de água na Bacia do Rio Jundiaí, pois o crescimento é constante e a utilização dos recursos hídricos já atinge 69 % da capacidade disponível.

Nesse contexto, o Rio Jundiaí figura como um recurso hídrico estratégico; no entanto, recebe inúmeros despejos de natureza industrial e urbana, sem nenhum tipo de tratamento. Apenas a cidade de Jundiaí tem um sistema de lagoas aeradas seguido de lagoas de decantação, que trata a totalidade dos esgotos coletados na cidade. As outras cidades da Bacia, no entanto, não possuem sistemas de tratamento ou estes tratam apenas uma parcela dos esgotos gerados: Campo Limpo Paulista, Várzea Paulista, Itupeva e Salto não possuem tratamento; Indaiatuba trata só parcialmente (FADINI *et al*, 2004).

Pelos dados apresentados na Tabela 07 é possível conferir a situação do gerenciamento do esgoto sanitário nas cidades abrangidas pela bacia do Rio Jundiaí.

Tabela 07: Situação dos municípios integrantes da bacia do Rio Jundiaí quanto à coleta e tratamento dos esgotos domésticos.

<b>Município</b>	<b>População Urbana (hab.)</b>	<b>Coleta de esgoto (%)</b>	<b>Tratamento de esgoto (%)</b>
Campo Limpo Paulista	70.833	54	0
Várzea Paulista	103.744	68	0
Jundiaí	325.262	97	97
Indaiatuba	170.062	94	9
Itupeva	24.455	69	0
Salto	103.407	95	0

Fonte: COMITÊ PCJ (2009) modificado.

Na Tabela 08 estão apresentadas as modalidades de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) existentes na Bacia do Rio Jundiaí.

Tabela 08: Levantamento das ETE em operação na Bacia do Rio Jundiáí (Dados do Relatório Trienal 2004 – 2006 – Comitê PCJ).

Município	Qtde. ETE	Nome	Sistema de Tratamento	Vazão tratada (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
Jundiáí	1	Jundiáí	Lagoas aeradas e decantação	3502,8
Indaiatuba	3	São Lourenço	Lagoas aeradas e de decantação	91,8
		Itaici	Lodos ativados por batelada	28,8
		Barnabé	Lodos ativados e aeração prolongada	1059,8

Fonte: COMITÊ PCJ (2009) modificado.

De toda a carga orgânica potencial gerada por efluentes domésticos na Bacia do Jundiáí, apenas 38 % são removidos, sendo que os 62 % remanescentes são lançados *in natura* nos corpos aquáticos. O município de Jundiáí é freqüentemente tido como exemplo de gerenciamento de esgotos em toda a PCJ, por tratar 97 % dos efluentes gerados, supostamente minimizando o seu impacto sobre a bacia. No entanto, conforme recentemente demonstrado por Suidedos (SUIDEDOS, 2009), esta ETE recebeu em um período de 2 anos, cerca de 43.669 caminhões transportando águas residuárias de diferentes cidades, muitas delas de regiões distantes e fora da Bacia Hidrográfica. Cerca de 50 % destes caminhões transportaram chorume que foi provavelmente disposto de forma inadequada no sistema de tratamento, representando um forte impacto na qualidade do efluente da ETE, que é lançado no Rio Jundiáí.

Com relação aos efluentes industriais, a Bacia do Jundiáí é a segunda maior geradora de carga orgânica remanescente e a que possui menor índice de remoção (81 %). Estima-se a carga orgânica média gerada em toda a Unidade PCJ em 54 g DBO hab<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>. Um levantamento da remoção de carga orgânica, doméstica e industrial, na bacia do Jundiáí é apresentado na Tabela 09.

Tabela 09: Discriminação da carga orgânica presente na Bacia do Rio Jundiáí.

Origem da Carga		kg DBO dia <sup>-1</sup>	(%)
Doméstica	Potencial	43.079	100
	Removida	16.210	38
	Remanescente	26.869	62
Industrial	Potencial	24.887	100
	Removida	20.049	81
	Remanescente	4.838	19
Total	Potencial	67.966	100
	Removida	36.259	53
	Remanescente	31.707	47

Fonte: COMITÉ PCJ (2009) modificado.

Aproximadamente 37 % de toda a carga orgânica gerada é de origem industrial, e desta, 63 % de origem doméstica. Aspectos qualitativos e quantitativos devem ser ponderados quando se decide avaliar a carga poluidora nos mananciais, pois apesar da carga orgânica associada a esgotos domésticos ser maior, o potencial deletério da carga de origem industrial é relevante, por ser freqüentemente representado por uma matéria orgânica menos lábil e por componentes que apresentam toxicidade.

Por fim, não se encontram muitas informações, sejam em órgãos governamentais ou mesmo no Comitê PCJ, sobre o Ribeirão Piraí, importante recurso hídrico afluente ao Rio Jundiáí e que se situa entre Cabreúva e Indaiatuba, cidades com alta demanda de recursos hídricos.

### 3.6.2. A bacia do Rio Jundiáí e a legislação – ÁGUA

Devido ao alto nível de contaminação, o Rio Jundiáí é classificado, segundo Resolução CONAMA nº 357/2005 (CONAMA, 2005), em sua maior parte, como classe

4. Já o Ribeirão Piraí, afluente do Rio Jundiaí e também objeto desse estudo, pode ser classificado como classe 2 devido à melhor qualidade de suas águas.

A CETESB possui um índice de qualidade das águas (IQA), criado nos anos 1970, que reflete o nível de contaminação por esgotamentos domésticos, não contemplando o estudo de metais potencialmente tóxicos ou compostos orgânicos. Baseia-se no produto ponderado somente dos parâmetros temperatura, pH, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio por cinco dias e a 20 °C (DBO<sub>5,20</sub>), coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total, resíduo total e turbidez (CETESB, 2009).

Dentro desse IQA – CETESB, que é simples e didático, informações importantes são levantadas a respeito dos principais rios das bacias. No entanto, estudos específicos devem ser incentivados, para um melhor entendimento dos impactos na região, subsidiando tomadas de decisão no sentido de remediação de áreas contaminadas e potencialidades de usos futuros.

Para a construção do IQA do Rio Jundiaí, a CETESB elegeu três pontos de coletas, situados em Campo Limpo Paulista (área urbana), Indaiatuba (distrito de Itaiaci) e Salto (próximo à foz). Verificou-se uma tendência de piora na qualidade, de montante a jusante, como era de se esperar pela concentração de municípios ao longo do trajeto, sendo a Região de Salto a apresentar os piores índices. De forma geral, o rio Jundiaí pode ser enquadrado na faixa entre regular e ruim por esta classificação.

A partir de 2002, a CETESB desenvolveu outros índices de classificação das águas para abastecimento, que já levam em conta parâmetros como metais potencialmente tóxicos, cianobactérias, potencial da formação de subprodutos de desinfecção – trihalometanos entre outros, onde a classificação do Rio Jundiaí é a pior da escala, independentemente dos meses do ano. Esse índice é o IAP – Índice de Qualidade de Água Bruta para Fins de Abastecimento Público (CETESB, 2009).

O IAP é mais interessante para o presente estudo, já que leva em conta a influência dos metais potencialmente tóxicos no cálculo do índice de qualidade. Na Tabela 10 é apresentada a classificação das águas interiores de acordo com o IAP.

Tabela 10: Classificação das águas interiores de acordo com o IAP – CETESB.

Classificação	Ponderação
Ótima	$79 < \text{IAP} \leq 100$
Boa	$51 < \text{IAP} \leq 79$
Regular	$36 < \text{IAP} \leq 51$
Ruim	$19 < \text{IAP} \leq 36$
Péssima	$\text{IAP} \leq 19$

Fonte: CETESB (2009) modificado.

A localização dos pontos de monitoramento da CETESB sobre a Bacia do Rio Jundiá, para efeito de cálculo dos índices de qualidade, podem ser vistos na Tabela 02. No ano de 2007, a pluviosidade esteve abaixo da média histórica dos últimos 10 anos, sendo os IAP para o Ribeirão Piraí e Rio Jundiá apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: IAP – Rio Jundiá e Ribeirão Piraí – Ano base 2007.

Ponto	jan	fev	mar	abr	mai	jun	jul	ago	set	out	nov	dez	média
IRIS 02100						80		78				75	78
IRIS 02900		43						76				77	65
JUNA 02010						50		53				48	50
JUNA 02020		14				19		44		27		40	29
JUNA 04270		43				3		6		8		9	14
JUNA 04900		0				17		24		14		19	15

Fonte: CETESB (2009) modificado.

O Ribeirão Piraí é um importante manancial utilizado para coleta de água bruta, pelo Distrito de Jacaré – Cabreúva, e pelas cidades de Salto e Indaiatuba; apresentou classificação IAP média boa durante o ano de 2007. No entanto, em outubro foi

detectada a concentração de coliformes termotolerantes de  $2,3 \times 10^6$  NMP 100 mL<sup>-1</sup>, além de altos valores para DBO<sub>5,20</sub> (308 mg L<sup>-1</sup>) e fósforo total, condições estas inaceitáveis para um curso d'água Classe 2 (CONAMA, 2005) e que merecem atenção, pois há claras evidências da presença de esgotos domésticos.

Já o Rio Jundiáí apresentou IAP regular em Campo Limpo Paulista, enquanto que nos outros 3 pontos avaliados variou entre ruim e péssima. Os principais responsáveis por esses índices foram os parâmetros chumbo, cádmio, mercúrio, DBO<sub>5,20</sub> e coliformes termotolerantes. Além disso, detectaram-se evidências de mutagenicidade no ponto de coleta JUNA 04270 – Indaiatuba, Classe 4, em praticamente todas as amostras analisadas, fazendo-se necessárias novas investigações (CETESB, 2008).

### *3.6.3. A bacia do Rio Jundiáí e a legislação – SEDIMENTO*

A Resolução CONAMA nº 344/04 (CONAMA, 2004) estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para avaliação de material a ser dragado e disposto em águas jurisdicionais brasileiras; se a disposição for realizada em solos, como o CONAMA ainda não se manifestou sobre o assunto, o Estado de São Paulo se vale das orientações da CETESB, em seu “Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo”, de 2001 (CETESB, 2001), atualizado pela “Decisão de Diretoria nº 195-05-E”, de 2005 (CETESB, 2005). Cabe ressaltar que os alvos de análise são os metais/metaloídes e as substâncias orgânicas potencialmente tóxicas, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e organoclorados, incluindo-se as bifenilas policloradas; os sulfetos, assim como outros ânions de potencial interesse ambiental, não são considerados.

A classificação segundo a Resolução CONAMA nº 344/2004 (CONAMA, 2004) para a qualidade dos sedimentos é baseada em normas canadenses, e estabelece dois níveis de enquadramento dos parâmetros estudados, a saber:

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

Para disposição em águas, atendem o CONAMA os sedimentos dragados cuja fração de areia grossa, seixo ou cascalho seja igual ou superior a 50 %, ou aqueles em que as concentrações de poluentes estejam abaixo do nível 1. Com relação somente a metais, aceita-se também a disposição dos materiais cuja concentração destes esteja entre os níveis 1 e 2, exceto para mercúrio, chumbo, cádmio e arsênio, em que a abertura de amostra deverá ser feita com ácido nítrico concentrado e aquecimento por microondas, ou outra técnica equivalente.

Os materiais que estiverem fora da faixa de segurança preconizada pela Resolução, deverão ser submetidos a ensaios ecotoxicológicos e outros adicionais, com o intuito de enquadramento. Como essa Resolução deveria ser revista em até 5 anos, o que está atualmente em curso, espera-se que ainda no ano de 2009, contribuições importantes sejam feitas a seu texto.

Na Tabela 12, são mostrados os valores dos níveis 1 e 2 para alguns metais potencialmente tóxicos.

Tabela 12: Níveis de classificação de metais em material a ser dragado, em base seca, pela Resolução CONAMA nº 344/04 (CONAMA, 2004).

Metal	Nível 1 (mg kg <sup>-1</sup> )	Nível 2 (mg kg <sup>-1</sup> )
Cádmio (Cd)	0,6	3,5
Chumbo (Pb)	35	91,3
Cobre (Cu)	35,7	197
Cromo (Cr)	37,3	90
Mercúrio (Hg)	0,17	0,486
Níquel (Ni)	18	35,9
Zinco (Zn)	123	315

Pela Resolução CONAMA nº 344/2004 (CONAMA, 2004), somente a concentração total dos metais é considerada, negligenciando-se sua a especificação. No caso de se superarem os valores recomendados, ensaios adicionais devem ser realizados com o intuito de demonstrar que o material não representa risco à biota ou a saúde humana.

Com relação a carbono orgânico total (COT), valores inferiores a 10 % são desejáveis de acordo com o CONAMA nº 344/04. A critério do órgão ambiental, o COT poderá ser substituído pelo teor de matéria orgânica.

No ano base de 2007, a avaliação da qualidade de sedimentos na Bacia do Jundiá se limitou a coletas em apenas um ponto (JUNA 04600), localizado em Indaiatuba. Constatou-se a presença de Cr (nível 1 < Cr < nível 2) e Ni (Ni < nível 1), o que foi possível classificar o sedimento em regular, após os testes de toxicidade com *Hyalella azteca*. Essa informação é importante, mas insuficiente para se traçar um panorama mais abrangente da bacia (CETESB, 2008).

# *Capítulo 4*

## *Materiais e Método*

## 4. MATERIAIS E MÉTODO:

Todos os reagentes, soluções, equipamentos e materiais estão relacionados no Apêndice I deste documento.

### 4.1. Amostragem, coletas de campo e conservação das amostras:

Os pontos de coleta escolhidos foram assim definidos:

- a) Ponto KRUPP – Rio Jundiaí, ponto localizado à jusante da indústria Thyssenkrupp no município de Campo Limpo Paulista -SP (ponte da Avenida Aderbal da Costa Madeira). Coordenada geográfica: S = 23<sup>0</sup> 12,380´; O = 46<sup>0</sup> 47,019´. Ponto de água (Figura 05);
- b) Ponto PIRAÍ – Ribeirão Piraí, ponto próximo à captação do município de Indaiatuba – SP, e também de sua foz no Rio Jundiaí. Coordenada geográfica: S = 23<sup>0</sup> 11,017´; O = 47<sup>0</sup> 14,786´. Ponto de água e sedimento (Figura 06);
- c) Ponto DISTRITO INDUSTRIAL – Rio Jundiaí, ponte localizada no Distrito Industrial do município de Indaiatuba – SP. Coordenada geográfica: S = 23<sup>0</sup> 8,155´ ; O = 47<sup>0</sup> 12,674´. Ponto de água;
- d) Ponto SALTO – Rio Jundiaí, ponto localizado próximo à foz, no município de Salto-SP. Coordenada geográfica: S = 23<sup>0</sup> 12,615´; O = 47<sup>0</sup> 17,530´. Ponto de água e sedimento (Figura 07);
- e) Ponto TIETÊ – Rio Tietê, ponto localizado no represamento do rio no município de Salto, onde se localiza o Memorial do Rio Tietê. Coordenada geográfica: S = 23<sup>0</sup> 12,530´; O = 47<sup>0</sup> 17,691´ . Ponto de água, adicional à pesquisa (Figura 08);
- f) Ponto FP – Rio Jundiaí, ponto dentro da região denominada Várzea do Pimenta, área de dragagem pertencente à Fazenda Pimenta. Coordenada geográfica: S = 23<sup>0</sup> 07,140´; O = 47<sup>0</sup> 11,965´. Ponto de sedimento;
- g) Ponto FP BREJO – Rio Jundiaí, ponto de terreno alagadiço recoberto por aguapés, dentro da Fazenda Pimenta. Coordenada geográfica: S = 23<sup>0</sup> 07,905´; O = 47<sup>0</sup> 12,554´. Ponto de sedimento;

- h) Ponto CLP – Rio Jundiáí, ponto localizado à montante da indústria Thyssenkrupp no município de Campo Limpo Paulista - SP. Coordenada geográfica: S =  $23^{\circ} 12,658'$  ; O =  $46^{\circ} 45,535'$ . Ponto de sedimento (Figura 09);

Pode-se ter uma idéia do grau de urbanização nas imediações de alguns pontos de coleta, pela observação das Figuras 05 a 09. Nem todos os locais estão mostrados por limitações em se conseguir imagens bem definidas.



Figura 05: Ponto de coleta de água – Rio Jundiáí – município de Campo Limpo Paulista. Denominação KRUPP. Coordenadas: S =  $23^{\circ} 12,380'$  ; O =  $46^{\circ} 47,019'$ .

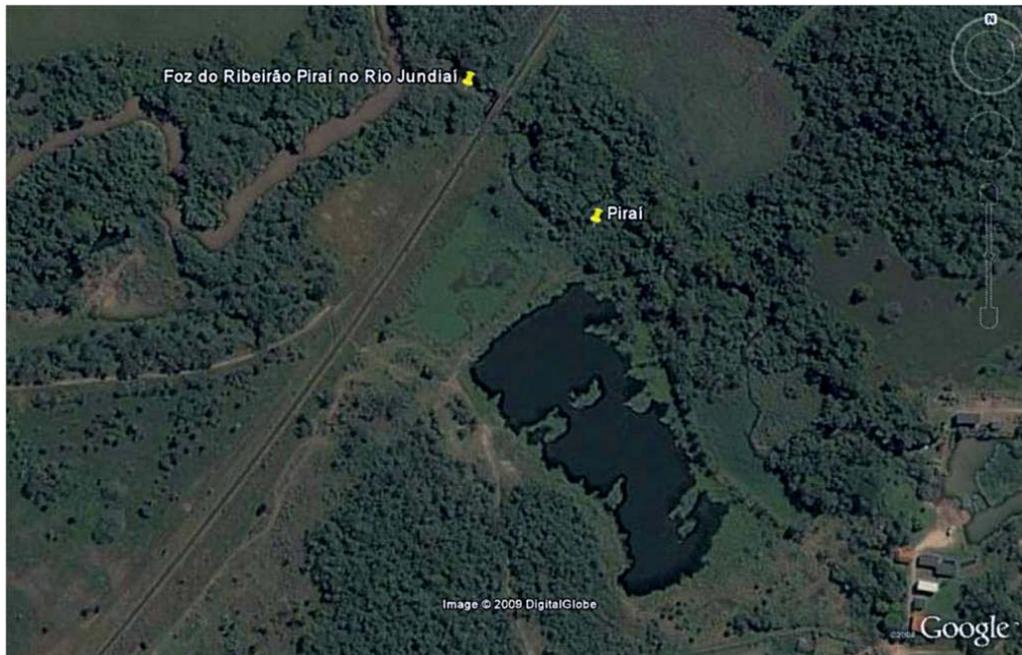


Figura 06: Ponto de coleta de água e sedimento – Ribeirão Piraí – município de Indaiatuba. Denominação PIRAÍ. Coordenadas: S = 23° 11,017'; O = 47° 14,786'.



Figura 07: Ponto de coleta de água e sedimento – Rio Jundiá – município de Salto. Denominação SALTO. Coordenadas: S = 23° 12,615'; O = 47° 17,530'.

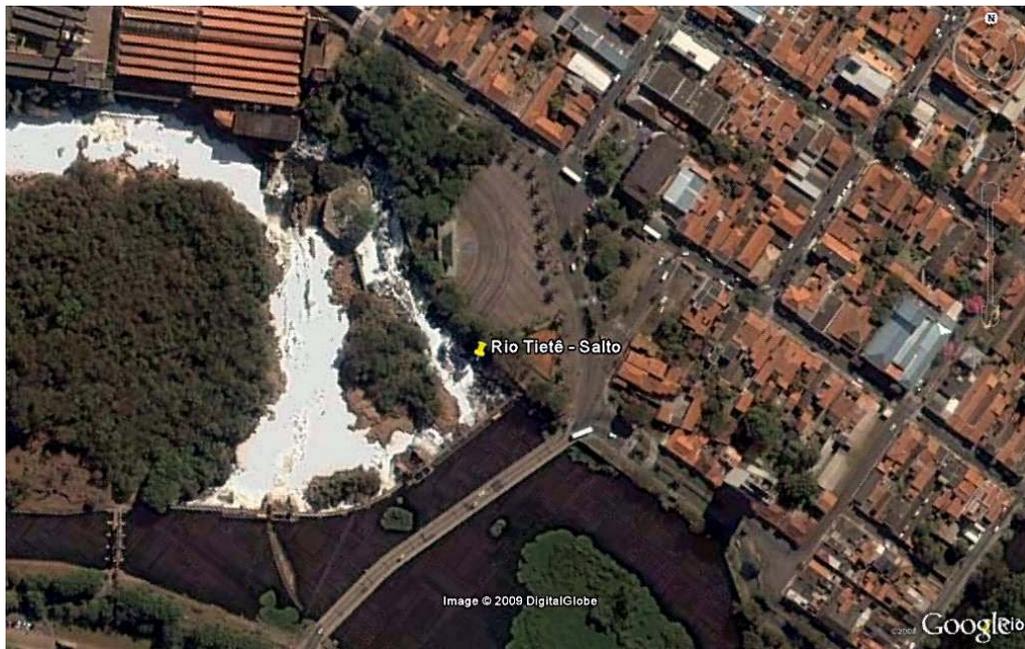


Figura 08: Ponto de coleta de água – Rio Tietê – município de Salto. Denominação TIETÊ. Coordenadas: S = 23° 12,530'; O = 47° 17,691'.



Figura 09: Ponto de coleta de sedimento – Rio Jundiá – município de Campo Limpo Paulista. Denominação CLP. Coordenadas: S = 23° 12,658'; O = 46° 45,535'.

Por limitações operacionais de campo, nem todos os pontos de coleta puderam ser utilizados para ambas as matrizes, água e sedimento. Nesses casos, optou-se por tomar alíquotas nas imediações, o mais representativas que a região de estudo permitisse.

As coletas de campo para água e sedimento se basearam em protocolos descritos na literatura por Fadini e Jardim (FADINI, JARDIM, 2000, FADINI, JARDIM, 2001) que orientam sobre os procedimentos limpos para coleta, preservação, transporte e armazenamento das amostras, conforme é descrito na seqüência.

Para as amostragens de água, objetivando-se a determinação de mercúrio total, utilizaram-se garrafas de água mineral constituídas por tereftalato de polietileno (PET) com capacidade de 510 mL. A água mineral foi descartada e realizaram-se três lavagens das garrafas com a própria água do ponto de coleta. Coletaram-se então as amostras, sempre à montante do ponto de condicionamento dos vasilhames, preenchendo-os até 3 cm antes do volume total. Esse cuidado deve ser tomado porque as amostras são congeladas até o momento das análises e, um preenchimento excessivo da garrafa ocasiona a rachadura das mesmas dentro do congelador. Foram duplamente embaladas com sacos plásticos. Triplicatas de cada ponto foram amostradas e uma duplicata de cada garrafa foi analisada.

Quando o objetivo era coletar água para a análise de carbono orgânico total (COT), foram utilizados frascos de vidro com tampa de polietileno, recém lavados com solução de ácido sulfúrico a 20 % em volume, devidamente enxaguados com água ultrapura e secos. Esses frascos também passaram por duplo embalagem com sacos plásticos e conservação em caixa térmica até a chegada ao laboratório. As amostras ficaram mantidas em caixa térmica com gelo até o momento da análise, que ocorreu num prazo limite de 48 horas. Duplicatas de cada ponto foram amostradas.

Para as amostragens de sedimento de rio e de áreas alagadas, foi utilizado um tubo de PVC de duas polegadas de diâmetro. Os testemunhos assim colhidos foram

particionados em porções de 6 cm de comprimento, a contar a partir da superfície até o fundo. Cada porção foi duplamente embalada em saco plástico de polietileno, devidamente identificada com etiqueta, tudo feito no menor tempo possível para se evitar oxidações pelo oxigênio do ar. As amostras foram acondicionadas em caixa térmica com gelo até a chegada ao laboratório. Lá foram congeladas até o momento das análises, que ocorreram dentro de um prazo limite de 50 dias. Foram coletados dois testemunhos de cada ponto.

Na Figura 10 podem ser vistos os aparatos utilizados na coleta de sedimentos.



Figura 10: Materiais utilizados na coleta de sedimento. Tubos de PVC e caixa térmica para acondicionamento das amostras, já embaladas em sacos plásticos.

## *4.2 Pré-processamento e abertura de amostra para análise de mercúrio total:*

### *4.2.1. Amostras de água*

A abertura das amostras de água se baseou em Bloom e Crecelius (BLOOM, CRECELIUS, 1983) adaptado e Fadini e Jardim (FADINI, JARDIM, 2001), como descrito abaixo:

As amostras de água foram pré-tratadas da seguinte forma: as garrafas com as amostras preservadas foram descongeladas a 35 °C em banho termostaticado. Em seguida, adicionaram-se 2,0 mL da solução de cloreto de bromo dentro de cada garrafa, elevando-se a temperatura até a 45 °C e digerindo-se assim por uma hora, com o intuito de destruir a matéria orgânica que pudesse estar complexando o mercúrio. Na seqüência, transferiu-se uma alíquota apropriada da amostra, com massa conhecida, para sistema de pré-concentração de analito,. Admite-se, com desprezível margem de erro, que a densidade da amostra seria 1 g cm<sup>-3</sup>, preferindo-se tomar a massa ao invés de medir o volume da alíquota, prevenindo-se uma possível contaminação externa.

### *4.2.2. Amostras de sedimento*

As amostras de sedimento foram dispostas em cápsulas de porcelana pré-lavadas com HNO<sub>3</sub> a 10 % (em volume) e água ultrapura. Submetidas à desidratação branda em estufa a 60 °C, levaram em média cinco dias para apresentar massa constante. Essa temperatura foi escolhida para evitar a perda de material mais volátil, possivelmente presente nas amostras de sedimento. Trabalhos na literatura (LEITCH *et al*, 2007, ALVES, PASSOS, GARCIA, 2007) confirmam essa preocupação.

Depois de secas, foram homogeneizadas e alíquotas de aproximadamente 0,5 g foram tomadas usando-se uma balança analítica, depois transferidas para tubo de micro-digestão, onde se procedeu a abertura das amostras em meio ácido fortemente oxidante, de acordo com o preconizado por Fadini e Jardim (2001), como descrito na seqüência.

À porção de amostra já transferida ao tubo de digestão, adicionaram-se, nessa ordem, 10 mL de água ultrapura, 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, 2,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 15 mL de KMnO<sub>4</sub> 5 % (m V<sup>-1</sup>). Esses reagentes proporcionam um meio bastante oxidante que é responsável pela degradação da matéria orgânica e liberação do Hg que estiver retido nessa matriz, com redução do manganês a Mn<sup>2+</sup>. Após 15 minutos de contato, adicionaram-se 8 mL de solução 5 % (m V<sup>-1</sup>) de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, forçando a reconversão do Mn<sup>2+</sup> a permanganato, devolvendo o poder oxidante do meio.

Esses vasos de reação foram submetidos a duas horas de aquecimento em bloco digestor na temperatura de 95 °C. Esse procedimento foi realizado sempre em duplicata, para minimizar as flutuações de resultados.

As amostras depois de digeridas e esfriadas foram submetidas a tratamento com 2 mL de NH<sub>2</sub>OH.HCl (30 % m V<sup>-1</sup>), clareando a cor do meio reacional pela redução do permanganato excedente a Mn<sup>2+</sup>, incapaz contudo de reduzir os cátions Hg<sup>2+</sup>. Na seqüência, aplicou-se uma sonificação, liberando para o meio líquido eventuais porções de analito que porventura estivessem aderidas a porções sólidas ainda remanescentes da matriz, já que esse procedimento não visa a destruição de silicatos e similares (materiais arenosos).

Um branco analítico foi realizado, em duplicata, contendo todos os reagentes químicos supracitados, passando por todas as etapas de tratamento, mas sem conter a amostra.

Finalmente, houve ainda uma etapa de transferência quantitativa para balão volumétrico de 100 mL. Alíquotas de volume apropriado foram transferidas para o sistema de pré-concentração de analito.

#### *4.3. Pré-concentração do analito e determinação de Hg por fluorescência atômica:*

As amostras de água ou sedimento, depois da devida abertura, foram submetidas a um tratamento que visava a separação e a pré-concentração do mercúrio proveniente da matriz. Após a abertura das amostras, o mercúrio presente se encontrava predominantemente sob a forma de cátions  $\text{Hg}^{2+}$ . As alíquotas de amostra foram então transferidas para um frasco de PET (polietileno tereftalato), tal que metade do volume fosse preenchido, se necessário com adição de água ultrapura. Adicionaram-se 2 mL de uma solução 20 % (m  $\text{V}^{-1}$ ) de  $\text{SnCl}_2$ , fazendo com que os cátions mercúricos se reduzissem a mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ). Sob borbulhamento forçado de um gás inerte ( $\text{N}_2$ ) e nas condições fortemente redutoras como as aqui impostas, o mercúrio elementar desprende-se do meio líquido, na forma de vapor frio, e se amalgama na areia de quartzo recoberta com ouro, imobilizada em uma coluna.

Essa coluna é montada dentro de uma capela com fluxo laminar horizontal classe 100 e consiste em um tubo oco de vidro de borossilicato, com diâmetro interno definido em 5,5 mm, tendo em uma das extremidades a sua seção interna reduzida, com o intuito de segurar melhor o recheio. Esse recheio consiste em 0,36 g da areia de quartzo recoberta com ouro, disposta de forma homogênea, empacotada manualmente sem aplicação de pressão para que o fluxo gasoso possa passar sem resistência excessiva (Figuras 11 e 12).

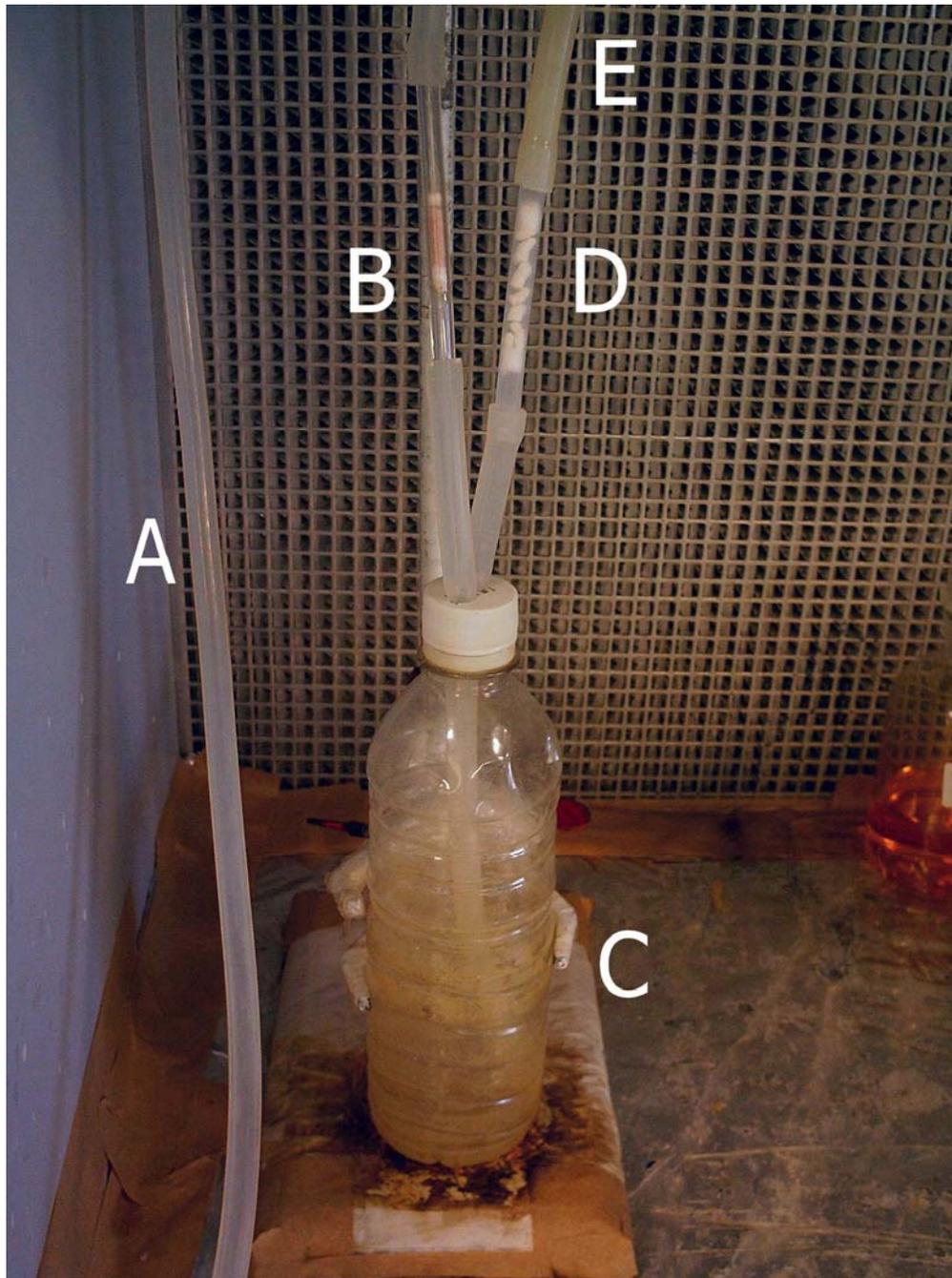


Figura 11: Configuração do sistema separador de gases – garrafa para purga de amostras e pré-concentração de mercúrio elementar. Em destaque: (A) mangueira de entrada do gás inerte  $N_2$ ; (B) coluna de quartzo purificadora do  $N_2$  de entrada; (C) garrafa PET onde a purga da amostra é realizada; (D) coluna de cal sodada, absorvedora de umidade; (E) mangueira suporte, onde deverá ser encaixada a coluna de quartzo para a amostra.

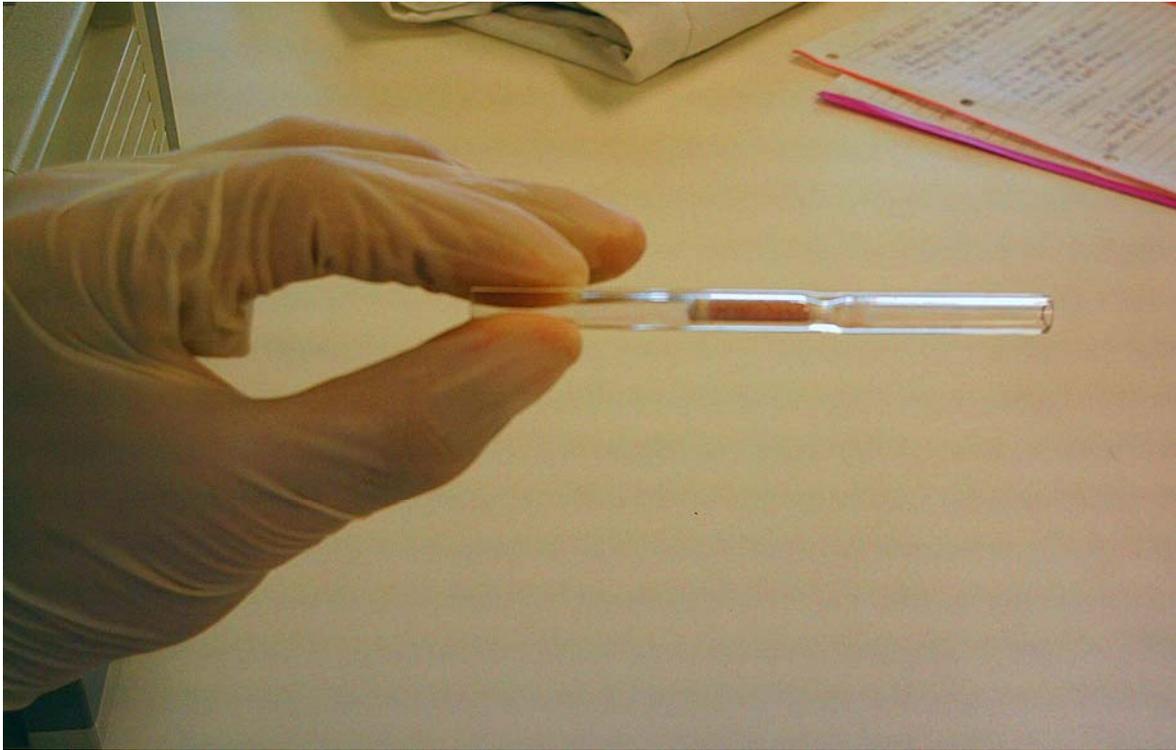


Figura 12: Coluna de quartzo com recheio constituído de areia impregnada com ouro, imobilizado com pequenos tufo de lã de quartzo em ambos os lados. Todas as colunas de trabalho foram construídas sob as mesmas especificações descritas no texto.

O sistema PET de separação de fase do mercúrio, quando não está em uso, é mantido totalmente preenchido com água ultrapura. Antes de se iniciarem os trabalhos, a garrafa tem a sua água trocada por uma porção nova recém desionizada, em quantidade suficiente, e realiza-se uma purga em branco com adição de  $\text{SnCl}_2$  para garantir um ambiente livre de contaminação por mercúrio.

Após 15 minutos de purga da amostra ou branco, a coluna de amostra é removida do sistema de pré-concentração e colocada em linha com o sistema de detecção, onde então o mercúrio antes amalgamado sofre uma dessorção térmica, voltando ao seu estado de vapor e sendo novamente amalgamado em outra coluna, denominada coluna analítica. Após nova dessorção a qual esta segunda coluna é submetida, o mercúrio adentra o espectrômetro de fluorescência.

Na Figura 13 é apresentada uma fotografia do sistema de detecção em linha com o espectrômetro de fluorescência.

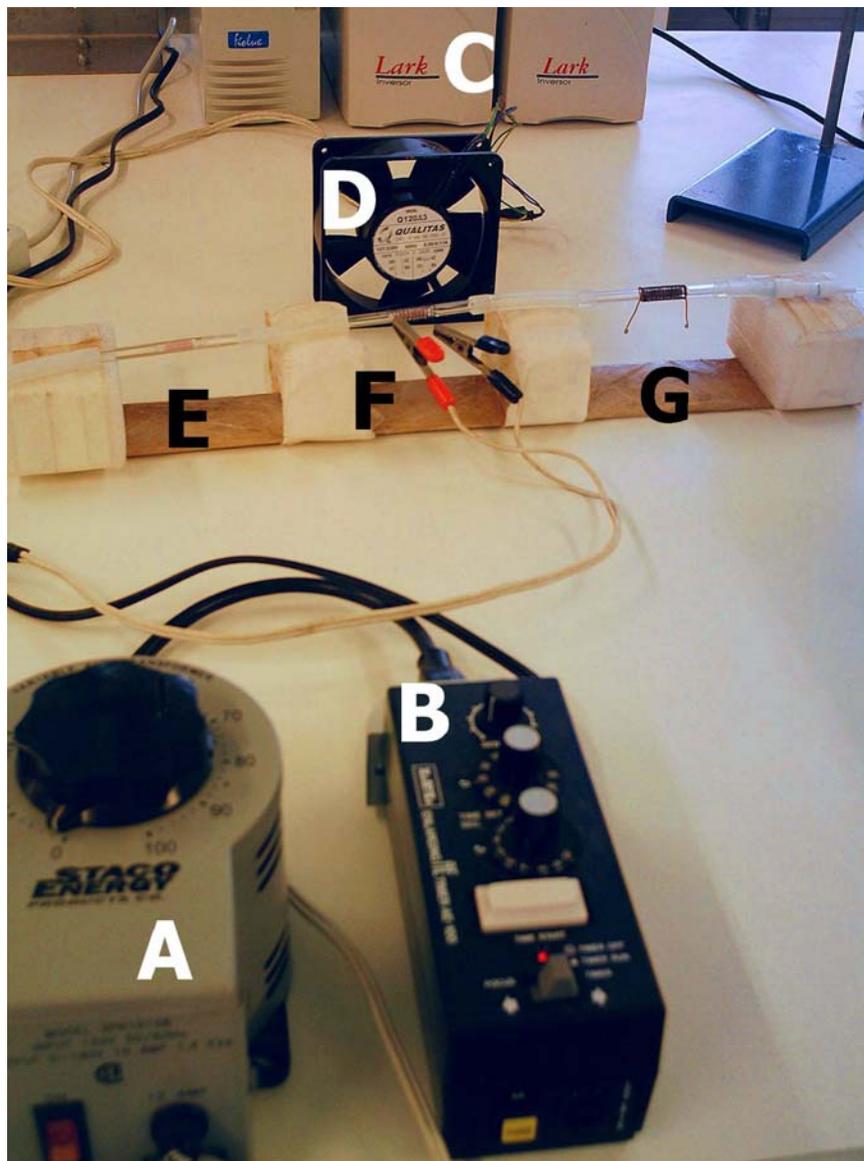


Figura 13: Linha de dessorção térmica do Hg. Em destaque: (A) Gerador de tensão regulado para 10 V em corrente alternada; (B) Temporizador regulado para 45 segundos de fornecimento de tensão às colunas; (C) Conjunto de estabilizadores de tensão para o sistema elétrico; (D) Ventilador para resfriamento das colunas pós-dessorção; (E) Coluna de quartzo para purificação do gás inerte (argônio) de entrada; (F) Coluna de quartzo amostral recebendo a tensão que produzirá o aquecimento em sua resistência, através de dois conectores tipo “jacaré”; (G) Coluna de quartzo analítica, que está amalgamando o vapor de mercúrio emergente da coluna de quartzo amostral, para posterior dessorção e envio do analito para o espectrômetro de fluorescência do vapor frio.

A montagem da dessorção térmica para cada coluna, pode ser melhor visualizada na Figura 14.

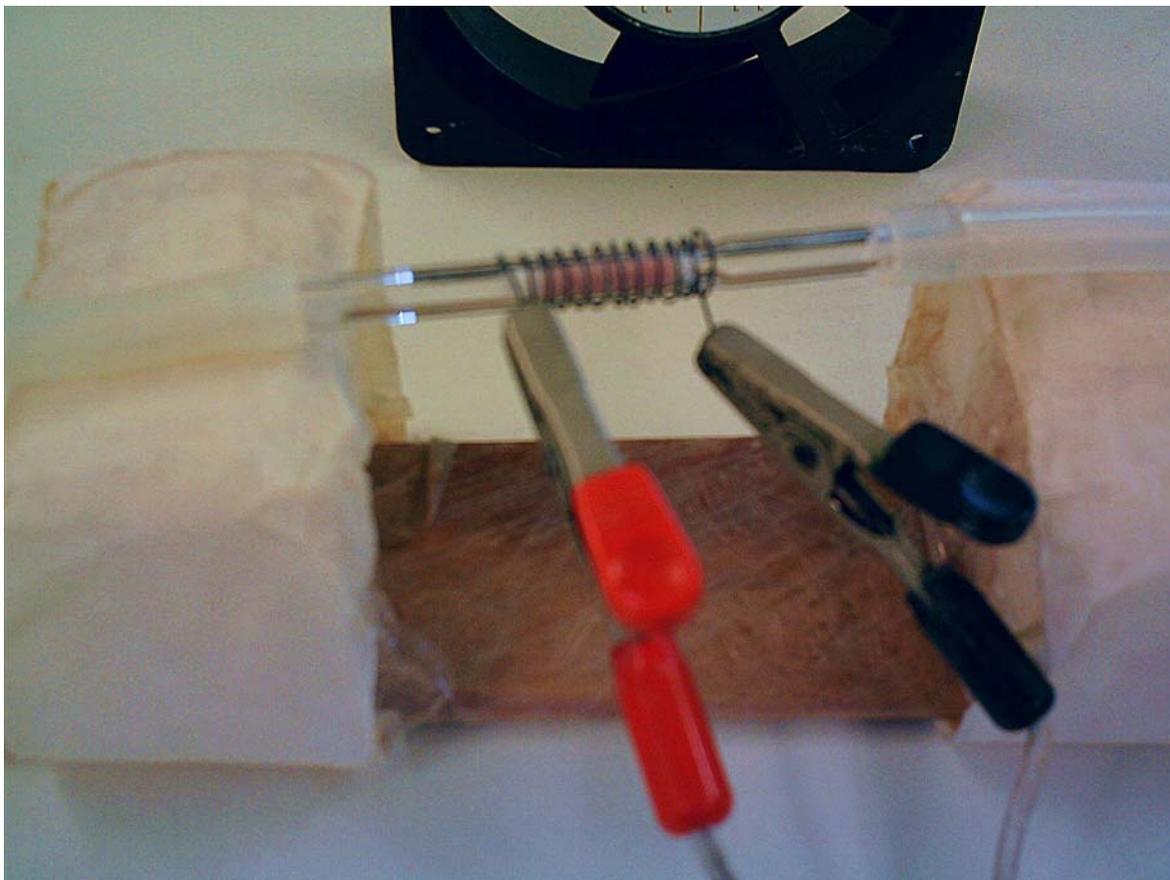


Figura 14: Montagem da dessorção térmica em coluna de quartzo vista de forma ampliada (ref. Item F, Figura 13). O gás inerte de arraste (argônio) flui da esquerda para a direita através do recheio da coluna de quartzo, enquanto que pelos conectores tipo “jacaré” é aplicada uma tensão de 10 V à resistência de Ni-Cr enrolada do lado de fora, aquecendo-a de forma a dessorver termicamente o Hg amalgamado na areia impregnada com ouro.

Na Figura 15 é mostrada a imagem do espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio de mercúrio.



Figura 15: Espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio de mercúrio.

A dessorção térmica do mercúrio presente nas colunas é feita da seguinte forma: Um filamento de Ni-Cr é enrolado ao redor da coluna de tal forma que se obtenha uma resistência de  $1,2 \Omega$ , onde se aplicam 10 volts de tensão por 45 segundos. Essas condições aqui descritas são suficientes para que todo o mercúrio que esteja amalgamado na coluna seja desprendido na forma de vapor e, sob o fluxo contínuo de 85 a  $95 \text{ mL min}^{-1}$  de argônio, prossiga em direção ao detector por fluorescência conforme ilustrado nas Figuras de 13 a 15.

Trabalha-se com duas colunas, para que a última dessorção ocorrida antes da entrada do Hg no detector apresente o mesmo padrão, o que permite uma correlação linear entre alturas dos sinais analíticos e concentrações. Se diferentes colunas fossem utilizadas, seria necessário utilizar um integrador que permitisse o trabalho com a área dos sinais, tornando a montagem um pouco mais complexa.

A detecção é feita pela conversão e fotomultiplicação do sinal de fluorescência do vapor frio de Hg, a  $253,7 \text{ nm}$ , em sinal matemático, o qual é proporcional à

concentração do analito e, conseqüentemente, permite-nos quantificar o teor de mercúrio nas amostras analisadas.

Curvas analíticas são obtidas, partindo-se de solução comercial de Hg 1000 mg L<sup>-1</sup>, o que equivale a 1x10<sup>9</sup> ng L<sup>-1</sup> (partes por trilhão). Utilizaram-se padrões devidamente diluídos de Hg<sup>2+</sup>, sob as mesmas condições descritas para as amostras digeridas, numa faixa de 0,5 – 5 ng Hg.

#### *4.4. Determinação de carbono em água e matéria orgânica em sedimentos:*

##### *4.4.1. Carbono em água*

Nas primeiras coletas do presente projeto, as amostras de água eram trazidas do campo e então submetidas à análise de carbono orgânico dissolvido (COD) após prévia filtração em membranas mistas de éster de celulose, cuja retenção de partículas é 0,45 µm. Um branco da filtração foi também analisado, utilizando-se água ultrapura em lugar das amostras e procedendo-se da mesma maneira. Após comparações, concluiu-se que não haveria a necessidade da etapa de filtração, pois os sólidos presentes eram facilmente sedimentáveis. Portanto, as amostras foram simplesmente deixadas em repouso por meia hora e o sobrenadante foi injetado no equipamento, não apresentando problemas de obstrução da agulha injetora, nem comprometendo a repetibilidade dos resultados.

##### *4.4.2. Matéria orgânica em sedimentos:*

Utilizou-se a técnica de Sólidos Totais Fixos e Voláteis: esse procedimento fornece apenas uma inferência sobre teores de material orgânico presente nas amostras, submetendo-as já desidratadas a um aquecimento em mufla a 550 °C até

massa constante, de acordo com a literatura (APHA, AWWA, WEF, 1998). Esse parâmetro muitas vezes é descrito na literatura como Perdas por Ignição (PPI), sendo apresentado na forma de porcentagem (DE LANGE, VAN GRIETHUYSEN, KOELMANS, 2008). Não se obtém, portanto, valores em concentração de carbono como no caso da análise de COD em água.

#### *4.5. Extração dos Sulfetos Volatilizáveis por Ácidos (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES):*

Construiu-se um sistema que mesclou o recomendado por Di Toro *et al* (1990) com o preconizado em APHA, AWWA e WEF (1998), o qual pode ser visto na Figura 16. Um balão de fundo redondo com capacidade de 250 mL é suspenso por duas argolas fixadas em um suporte universal, logo acima de um agitador magnético. Uma conexão móvel de vidro, instalada na boca do balão, permite que gás N<sub>2</sub> seja borbuhlado para dentro e o gás sulfídrico gerado seja remetido a um frasco lavador contendo tampão SAOB, formando uma armadilha (em inglês, “*trap*”) para sulfetos. A montagem original descrita pela literatura ainda admitia um outro frasco lavador conectado após o primeiro, para assegurar o aprisionamento de todo sulfeto da amostra. No entanto, testes de recuperação realizados em laboratório permitiram abolir essa parte do sistema, simplificando-o operacionalmente.

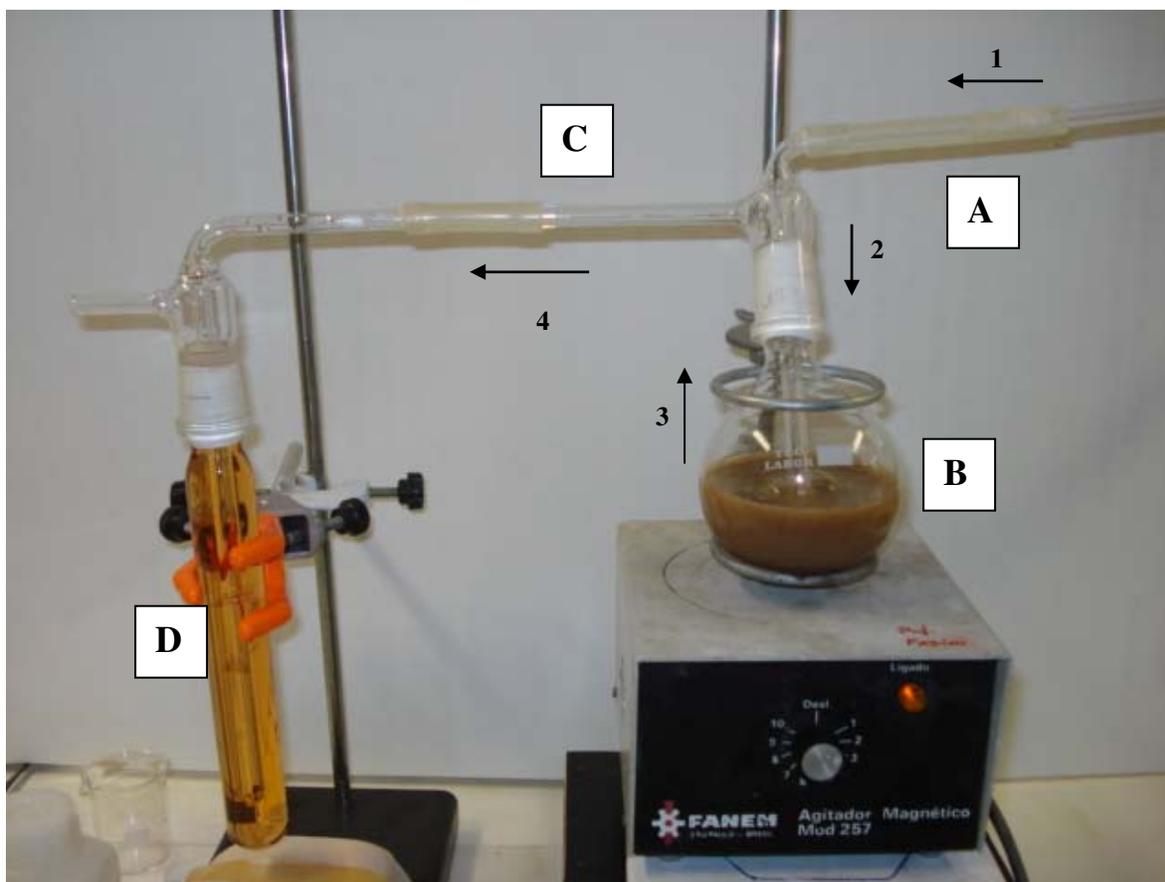


Figura 16: Sistema de extração de sulfetos. As setas numeradas indicam a seqüência percorrida pelo gás de purga e arraste ( $N_2$ ) através do sistema. A: entrada da linha de purga no sistema e ponto de injeção de ácido clorídrico; B: balão de extração com amostra de sedimento sob agitação e purga; C: conexão de silicone entre o balão de extração e o frasco lavador, por onde passa o ácido sulfídrico gerado no balão; D: frasco lavador contendo tampão SAOB, onde o ácido sulfídrico é convertido a sulfeto livre aquoso.

Para cada análise, procede-se da seguinte forma: a amostra preservada é deixada para se descongelar em um banho termostaticado a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O sistema extrator passa inicialmente por uma purga de limpeza, onde são colocados 100 mL de água ultrapura no balão de fundo redondo (capacidade de 250 mL) já contendo uma barra magnética e 100 mL do tampão SAOB no frasco lavador. Uma vez conectados, aplica-se um fluxo de  $N_2$  entre  $93 - 103\text{ mL min}^{-1}$  durante 10 minutos, desaerando as soluções. Desconecta-se o balão, o qual é acomodado dentro de um béquer de forma alta, colocando-o sobre o prato da balança. A amostra já descongelada é homogeneizada

com as próprias mãos do analista, ainda dentro dos sacos de coleta. Perfura-se então o invólucro amostral, utilizando-se espátulas, e retira-se uma porção apropriada do sedimento, normalmente entre 2 – 10 gramas, que é introduzida imediatamente dentro do balão e determinada sua massa. Trabalha-se com o sedimento cru e úmido porque mesmo uma secagem branda a 60 °C já comprometeria totalmente a quantificação dos sulfetos, resultando em grandes perdas do analito (BILLON, OUDDANE, BOUGHRLET, 2001). Conecta-se novamente o balão ao sistema extrator e submete-se o sedimento à agitação e purga por mais 5 minutos, homogeneizando os sólidos na porção de água já existente. Através da conexão de borracha de silicone que une a linha de gás ao balão, injetam-se 20 mL da solução de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, no fluxo do gás, e retira-se a seringa, obstruindo-se o orifício recém criado deslocando-se um tubo de vidro por dentro da conexão, vedando-se com membrana de Teflon<sup>®</sup> pelo lado de fora. A extração então tem seu início e aguarda-se 1 hora até a sua conclusão.

Terminada a extração, utiliza-se o conteúdo do frasco lavador para a determinação potenciométrica dos sulfetos, resultando nos SVA, enquanto que o conteúdo restante no balão é submetido à filtração em membrana mista de ésteres de celulose com retenção de 0,45 µm, sendo o filtrado analisado por espectrometria de absorção atômica, fornecendo então os MES.

#### 4.6. *Determinação potenciométrica de sulfetos:*

Decorrido o tempo de extração, abre-se o sistema e submete-se o conteúdo do frasco lavador à determinação dos sulfetos. Três procedimentos foram testados, tendo-se em vista rapidez, precisão e geração de resíduos: a) potencimetria direta, b) titulação potenciométrica com nitrato de chumbo, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, padronizado com o sal dissódico do ácido etilenodiaminotetraacético (Na<sub>2</sub>EDTA) ou c) potencimetria com adições de padrão. A última foi aquela que se apresentou mais vantajosa dentre as três, do ponto de vista analítico e ambiental.

#### 4.6.1. Verificação da resposta do eletrodo

Para se averiguar a resposta do EIS  $S^{2-}$  (sensibilidade) são adicionados em dois béqueres de 250 mL, 50 mL de água desaerada e 50 mL de SAOB. Ao primeiro, adicionar 1 mL da solução estoque de sulfeto, homogeneizar, mergulhar o eletrodo e, sob agitação constante e amena, anotar a leitura em milivolts após a estabilização do sinal (variação máxima de  $2 \text{ mV min}^{-1}$ ). Ao segundo béquer, adicionar 10 mL da solução estoque e repetir os demais passos até obter leitura estável. A variação em milivolts entre as duas leituras deve ser de  $29,6 \pm 2 \text{ mV}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), de acordo com a Tabela 13:

Tabela 13: Variação da sensibilidade para sulfetos em função da temperatura, para o EIS  $S^{2-}$  em uso nesse trabalho.

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\Delta \text{ mV / dec (S}^{2-}\text{)}$
0	27,1
10	28,1
20	29,1
25	29,6
30	30,1
40	31,1

(Fonte: COLE-PARMER Instrument Co.)

Na prática, trabalhou-se com curvas de resposta para o eletrodo, sendo que o coeficiente angular, na faixa de trabalho utilizada, era o indicativo das condições analíticas do eletrodo, ou seja, indício do comportamento nerstiniano.

#### 4.6.2. Construção da curva de resposta potenciométrica para sulfetos

Todos os dias de ensaios, antes de começar as análises das amostras, era realizada uma verificação do comportamento do eletrodo. Quando não estava em uso, o EIS era mantido em um frasco contendo solução de sulfetos no fundo, sem contido

tocá-la. Antes de se iniciarem os trabalhos, mergulhava-se o eletrodo nessa solução para um breve condicionamento da membrana sólida. Após enxágüe com água ultrapura e leve secagem com guardanapo macio de papel, introduzia-se-o em um béquer contendo 100 mL de tampão SAOB. Após 2 minutos, começavam-se as adições de solução recém-padronizada de sulfeto de sódio. Os volumes variavam entre 10, 25 ou 50  $\mu\text{L}$ , dependendo da concentração inicial do padrão e do ponto coletado a ser analisado no dia. Vinte adições eram realizadas e, então, era construída uma curva relacionando o módulo do potencial elétrico (mV) em função do logaritmo da concentração de sulfetos ( $\text{mg L}^{-1}$ ). O valor do coeficiente angular neste gráfico deveria ser de  $29,6 \pm 2$  mV, para comportamento nernstiniano.

#### *4.6.3. Testes de recuperação do sistema extrator de sulfetos e da quantificação por adição de padrão*

Para verificar se o sistema de extração não apresentava problemas de vazamentos, volumes da solução padrão de sulfeto foram adicionados no balão de extração contendo 100 mL de água desaerada, e essas alíquotas foram submetidas a todo o procedimento de extração e quantificação, objetivando-se uma recuperação aceitável dos sulfetos, que seria acima de 80 % de acordo com a literatura (ALLEN, FU, DENG, 1993).

#### *4.6.4. Determinação de sulfetos por adição de padrão nas amostras de sedimento*

Após o procedimento de extração, o conteúdo do frasco lavador é transferido para um béquer de 250 mL. Introduce-se o EIS e aguarda-se até uma leitura estável do potencial elétrico. Anota-se esse valor inicial e compara-se com os valores obtidos na curva de resposta do eletrodo. Escolhe-se então um valor de volume para as adições

de padrão, de tal forma que a variação de potencial na primeira adição esteja na ordem de 10 mV. Prossegue-se então fazendo cinco adições de padrão, anotando-se o potencial estável após cada uma. Baseado nesses valores, calcula-se a concentração de SVA na amostra de sedimento, expresso sempre em base seca.

Um branco analítico constituído apenas de água ultrapura foi submetido aos mesmos procedimentos de extração das amostras, apresentando valores não detectáveis de sulfeto quando analisado pela adição de padrão.

#### *4.7. Determinação dos metais extraídos simultaneamente (MES), por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS):*

Após o procedimento de extração dos sulfetos, a suspensão de sedimento resultante foi submetida à filtração em membrana com retenção de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  para a determinação dos MES. O filtrado foi então acondicionado em frasco de vidro âmbar e submetido à análise por absorção atômica, via atomização em chama de acetileno - ar, objetivando a quantificação dos demais metais em estudo, Cd (cádmio), Cu (cobre), Ni (níquel), Pb (chumbo) e Zn (zinco). O Cr (cromo) também foi analisado, apesar de não ser prática comum a inclusão deste metal nos cálculos de MES, como será discutido mais tarde. Os resultados dos MES sempre foram expressos em base seca.

As condições experimentais utilizadas para cada analito podem ser vistas na Tabela 14.

Tabela 14: Condições experimentais utilizadas para as determinações dos MES por espectrometria de absorção atômica por chama.

Condições Experimentais	Metais					
	Cd	Pb	Cu	Cr	Ni	Zn
$\lambda$ (nm)	228,80	283,30	324,80	357,90	232,00	213,90
Largura de fenda (nm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,2	0,7
Vazão de ar (L min <sup>-1</sup> )	9,0	3,0	9,0	5,0	9,0	9,0
Vazão de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (L min <sup>-1</sup> )	0,3	0,2	0,3	1,3	0,2	0,4
Corrente da lâmpada (A)	4	8	9	8	25	15

Um branco analítico constituído apenas de água ultrapura foi submetido aos mesmos procedimentos de extração das amostras, apresentando valores não detectáveis de todos os metais em estudo, quando analisado pela espectrometria de absorção atômica com chama.

#### *4.8. Estudo comparativo entre aberturas de amostra para análise de metais:*

Para efeito de comparação, duas outras aberturas de amostra foram realizadas nas amostras de sedimento, objetivando a quantificação de metais.

##### *4.8.1. Digestão idêntica à utilizada para quantificação de mercúrio total*

A abertura de amostra foi a mesma realizada para a análise de mercúrio total em sedimentos, adaptada de Fadini e Jardim (2001). Julgou-se que o procedimento para

abertura de amostras de sedimento utilizando-se mistura de ácidos e oxidantes seria igualmente eficaz, tanto para mercúrio quanto para os demais metais elencados nesse trabalho.

#### *4.8.2. Digestão ácida prevista em APHA, AWWA e WEF (1998):*

Adaptou-se uma digestão prevista no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1998), da seguinte forma: Em um tubo de micro digestão, adicionaram-se 2 g de amostra de sedimentos seca, 15 mL de água ultrapura e 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Aqueceu-se a 60 °C por vinte minutos e depois manteve-se a 95 °C por duas horas. Adicionaram-se mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> e digeriu-se por mais uma hora. Deixou-se esfriar à temperatura ambiente e submeteu-se a banho de ultra-som por 10 minutos. Transferiu-se quantitativamente para balão de 100 mL, completando-se à marca.

#### *4.9. Cálculos e tratamento estatístico dos resultados:*

Sempre que cabível e necessário, os resultados foram avaliados utilizando-se ferramentas estatísticas diversas. As replicatas dos resultados obtidos nas análises foram apresentadas na forma de médias  $\pm$  desvio padrão, respectivamente. Valores notadamente anômalos aos conjuntos amostrais puderam ser desconsiderados pela aplicação do teste Q de Dixon.

O teste Q de Dixon é utilizado quando se pretende investigar a presença de uma medição anômala (em inglês, “*outlier*”) em um conjunto de dados que apresentam uma distribuição normal. Via de regra, esses valores estranhos ao todo que se está analisando, são resultantes de erros do operador.

É apropriado para pequenas populações de dados (entre 3 e 7 valores), pela sua simplicidade. Consiste em se calcular a diferença entre o dado supostamente anômalo com o próximo valor mais próximo a ele, e comparar com a amplitude da população. Isso é apresentado na Equação (4):

$$Q = \frac{|\text{valor suspeito} - \text{valor mais próximo}|}{(\text{valor maior} - \text{valor menor})} \quad (4)$$

A Hipótese Nula é esclarecida fazendo ser a seguinte pergunta: o valor supostamente anômalo pertence à mesma população dos demais valores? Se o Q calculado exceder o Q crítico, o dado em análise é dito anômalo e, portanto, rejeitado do universo amostral.

As metodologias de abertura de amostra de sedimento puderam ser comparadas por teste *t* de Student de dados pareados, enquanto que o conteúdo global dos parâmetros estudados pode ser contextualizado utilizando-se técnicas de análise multivariada, como a análise de componentes principais (PCA).

No teste *t* aplicado normalmente em estatística para comparar duas metodologias analíticas, são utilizadas médias de resultados obtidos por duas técnicas diferentes, quando se analisam amostras pertencentes ao mesmo conjunto. O teste *t* de dados pareados, por sua vez, é utilizado quando não há sentido em se trabalhar com valores médios, pois os resultados obtidos dizem respeito a amostras de origem bem distinta, não pertencendo ao mesmo conjunto.

No caso aqui apresentado, objetivando-se comparar métodos de abertura de amostra de sedimento para análise de metais por espectrometria de absorção atômica com chama, foram tomadas 5 amostras de sedimento pertencentes a cinco localidades diferentes e aplicaram-se os três procedimentos propostos para a abertura de amostra com posterior quantificação de Cu, Ni, Cr, Zn e Pb. As três metodologias foram comparadas entre si aos pares, conforme descrito na seqüência.

A técnica do teste  $t$  de dados pareados consiste em se calcular a diferença ( $d$ ) existente entre cada valor do par e, se a média dessas diferenças ( $\mu_d$ ) for próxima o suficiente de zero, a hipótese nula ( $H_0$ ) não é confirmada e conclui-se, portanto, que os métodos não são significativamente diferentes (MILLER, MILLER, 2005).

Foi utilizada a Equação (5) para calcular o  $t$ :

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{s_d} \quad (5)$$

sendo:  $\bar{d}$  = média dos desvios entre os valores pareados

$s_d$  = desvio padrão de  $\bar{d}$

$n$  = número de pares

O número de graus de liberdade é  $n - 1$ , e foi utilizado para se escolher o valor adequado do  $t_{\text{crítico}}$ , parâmetro para se aceitar ou não a hipótese nula. A Hipótese Nula: os valores obtidos pelos dois métodos são significativamente diferentes?

Determinaram-se os limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.) para os métodos analíticos empregados. O limite de detecção indica qual é o menor sinal analítico detectável, que é significativamente diferente do sinal analítico do branco. Por meio de uma curva analítica, o limite de detecção pode ser convertido em valor de concentração. É uma figura de mérito, que serve como parâmetro tanto para avaliação da aplicabilidade de um método a uma determinada matriz quanto para comparação entre métodos. Assim é correto afirmar que:

$$\text{Limite de detecção} = y_B + 3 (s_B), \quad (6)$$

sendo:  $y_B$  : sinal analítico do branco;

$s_B$  : estimativa do desvio padrão do branco

O limite de detecção será um sinal que, quando substituído na equação de regressão da curva analítica, resultará em um valor de concentração chamado de detecção limite, ou seja, o menor valor de concentração capaz de resultar em um sinal analítico significativamente diferente do sinal analítico do branco.

O limite de quantificação é operacionalmente entendido como a concentração que corresponde ao sinal analítico do branco acrescido de dez vezes o valor da sua estimativa do desvio padrão.

$$\text{Limite de quantificação} = y_B + 10 (s_B) \quad (7)$$

Essa proposta de tratamento estatístico de dados é corroborada por MILLER e MILLER (2005).

Programas computacionais como o Origin (ORIGIN, 1991) e o Pirouette (PIROUETTE, 2008) foram importantes ferramentas no processamento dos dados.

#### *4.10. Tratamento dos resíduos gerados durante a pesquisa:*

- Descarte dos padrões de Hg: o cromo (VI) presente é reduzido a cromo (III) com hidroxilamina (com prazo de validade ultrapassado, ou seja, também um resíduo) e, com adição de sulfetos. Ambos os dois metais, cromo e mercúrio, são precipitados. O sobrenadante ácido é neutralizado e descartado na rede coletora de esgotos, mas o sólido formado é reservado;
- Descarte de redutores e oxidantes: os redutores hidroxilamina e cloreto estano são neutralizados com os oxidantes persulfato e permanganato, garantindo-se sempre um excesso dos redutores. O neutralizado é descartado na rede coletora de esgotos;
- Os demais resíduos ácidos são neutralizados com os resíduos de SAOB, provenientes da análise de sulfetos;

# *Capítulo 5*

## *Resultados e Discussão*



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 5.1. Limites de detecção e de quantificação:

Para se calcular os limites de detecção e de quantificação dos métodos analíticos empregados, utilizaram-se as informações obtidas a partir das regressões lineares das respectivas curvas analíticas, construídas no programa computacional Origin (ORIGIN, 1991).

Na Tabela 15 podem ser vistos os valores típicos de absorvância obtidos nas curvas analíticas dos metais cobre (Cu), cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn), quantificados por espectrometria de absorção atômica com chama de acetileno – ar.

Tabela 15. Dados das curvas analíticas para os metais Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn, analisados por espectrometria de absorção atômica com chama.

Cu		Cd		Cr		Pb		Ni		Zn	
Padrão <sup>a</sup>	Abs	Padrão <sup>a</sup>	Abs	Padrão <sup>a</sup>	Abs						
0,2	0,012	0,05	0,004	0,2	0,012	0,2	0,0020	0,31	0,098	0,05	0,019
0,4	0,024	0,07	0,008	0,5	0,031	0,4	0,0045	0,63	0,019	1,0	0,238
0,6	0,035	1,0	0,142	1,0	0,059	0,6	0,0063	1,2	0,040	1,4	0,343
2,0	0,120	1,3	0,193	2,0	0,115	0,8	0,0087	1,5	0,045	1,6	0,394
4,0	0,235	1,5	0,223	4,0	0,220	1,0	0,012	1,8	0,052	2,0	0,502
5,0	0,285			5,0	0,271						

a. todas as concentrações dos padrões estão expressas em mg L<sup>-1</sup>.

Na Tabela 16 estão mostrados os parâmetros estatísticos obtidos pela regressão linear dos pontos das respectivas curvas analíticas construídas para os metais Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn, bem como os cálculos dos limites de detecção e quantificação, conforme a literatura (MILLER, MILLER, 2005).

Tabela 16: Parâmetros estatísticos, limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) para os metais Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn, analisados por espectrometria de absorção atômica com chama.

Cálculos	Metais					
	Cu	Cd	Cr	Pb	Ni	Zn
Coef. Linear	0,00168	-0,00367	0,00422	$-4,0 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-4}$
Coef. Angular	0,05745	0,15009	0,05376	0,0115	0,0292	0,24677
Coef. Correl.	0,99969	0,9997	0,99978	0,99906	0,99986	0,99926
Desvio Padrão	0,00327	0,00293	0,00251	$1,8 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-4}$	0,00812
L.D. (mg L <sup>-1</sup> )	0,17	0,059	0,14	0,048	0,035	0,099
L.Q. (mg L <sup>-1</sup> )	0,57	0,20	0,47	0,16	0,12	0,33

Apesar de serem feitas novas curvas analíticas periodicamente para cada metal, não se perceberam variações apreciáveis nos valores de absorbância dos padrões de Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn. O mesmo não pode ser dito com relação às análises de mercúrio, utilizando-se a técnica da espectrometria de fluorescência do vapor frio. Na Tabela 17 estão os valores obtidos para dez curvas analíticas, construídas entre os meses de outubro e dezembro de 2008, para o metal mercúrio.

Tabela 17: Dados referentes a dez curvas analíticas para a quantificação de mercúrio total (HgT), pela técnica da espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio.

Massa (ng)	Fluorescência dos padrões										Média	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo
	27/out	28/out	03/nov	10/nov	11/nov	17/nov	18/nov	25/nov	27/nov	01/dez			
0,25	---	---	---	49680	---	---	---	---	---	---	49680	---	---
0,5	60592	49317	43363	89906	31078	42629	56532	44267	66386	72802	55687,2	17327,221	31,1 %
1	138596	115233	95872	---	81562	79343	---	94286	127790	117293	106246,88	21703,198	20,4 %
2	265682	224882	203841	316818	---	---	209346	230422	---	---	241831,83	42679,901	17,6 %
3	378858	---	324877	485769	245162	251073	287250	324587	347250	404196	338780,22	76705,549	22,6 %
4	471291	466035	---	---	353177	356187	423254	486581	443920	487273	435964,75	54497,517	12,5 %
5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	607091	607091	---	---
C.L. <sup>1</sup>	17033,90	-7818,87	-15647,59	9404,88	-12879,66	-6899,79	1599,83	-24947,16	16757,92	10910,50	-1248,60	14557,46	-1165,9 %
C.A. <sup>2</sup>	117128,50	118232,33	112391,29	157313,65	89705,60	89038,96	102103,44	124274,17	108036,98	121044,63	113926,95	19584,15	17,2 %
C.C. <sup>3</sup>	0,9966	0,9998	0,9995	0,9997	0,9985	0,9987	0,9955	0,9966	0,9995	0,9971	0,9982	0,002	0,2 %
D.P. <sup>4</sup>	15960,04	4591,86	4895,79	6160,62	9955,52	9070,95	17744,50	17055,16	6849,23	20565,60	11284,93	5974,30	52,9 %
L.D. <sup>5</sup> (ng)	0,41	0,12	0,13	0,12	0,33	0,31	0,52	0,41	0,19	0,51	0,30	0,16	52,0 %
L.Q. <sup>6</sup> (ng)	1,36	0,39	0,44	0,39	1,11	1,02	1,74	1,37	0,63	1,70	1,02	0,53	52,0 %

1. coeficiente linear; 2. coeficiente angular; 3. coeficiente de correlação; 4. desvio padrão das curvas; 5. limite de detecção; 6. limite de quantificação.

Pôde-se observar na Tabela 17, a sensibilidade e a variabilidade da técnica de fluorescência atômica do vapor frio de mercúrio. Os valores mássicos dos limites de detecção ficaram entre 0,12 – 0,52 ng, com uma média de  $0,31 \pm 0,16$ , ou seja, um desvio padrão relativo de 52 %. Os limites de quantificação variaram entre 0,39 – 1,74 ng, com uma média de  $1,02 \pm 0,53$ , com um desvio padrão relativo também de 52 %. A sensibilidade das quantificações, estimada pelos valores dos coeficientes angulares das curvas analíticas, apresentou uma variação da ordem de 17 % em torno da média (113.926,95). Os coeficientes de correlação das curvas apresentaram um valor médio de  $0,9982 \pm 0,002$ , o que denota uma boa linearidade dos modelos construídos, sempre tomando-se o cuidado de se fazer curvas analíticas para cada lote de amostras.

Essas variações são o ônus que se assume para viabilizar a quantificação de mercúrio na ordem de sub-nanogramas.

Com relação às quantificações de sulfeto pelo método potenciométrico, os limites de detecção e de quantificação serão mais intensamente abordados no item 5.2.

### *5.2. Testes de recuperação com o extrator de SVA:*

Foram realizados 8 testes de recuperação de sulfetos, utilizando-se o sistema extrator já caracterizado anteriormente no Capítulo 4. Esses testes consistiram em se tomar alíquotas de uma solução padrão de sulfeto de sódio e submetê-la a todo o processo de obtenção dos sulfetos volatilizáveis por ácido. Enquanto os sulfetos eram extraídos pelo procedimento adotado neste trabalho, construía-se uma curva de resposta potenciométrica para o eletrodo íon seletivo (EIS) de sulfeto. Os cálculos de limite de detecção e de quantificação foram realizados sobre essas curvas.

A título de exemplo, será apresentado apenas um dos oito testes realizados, sendo que os demais se encontram no Apêndice II.

### 5.2.1. Teste nº 1

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 800  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão com concentração de  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$  ( $102 \mu\text{g S}^{2-}$ ). Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. A concentração final a ser recuperada era de  **$1,02 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$** , e se conseguiu recuperar  $1,04 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ .

Os dados de potencial elétrico e a curva de resposta do eletrodo para o teste nº 1, construída a partir de 20 adições de 50  $\mu\text{L}$  da solução estoque  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$  ( $6,4 \mu\text{g S}^{2-}$ ) a 100 mL de SAOB podem ser vistos na Tabela 18 e Figura 17, respectivamente.

Tabela 18: Curva de resposta potenciométrica para o teste nº 1 de recuperação do extrator de sulfetos.

Padrão <sup>a</sup>	E  (mV)						
50	707,9	300	732,3	550	740,4	800	745,3
100	717,2	350	734,3	600	741,5	850	746,1
150	723,0	400	736,1	650	742,6	900	746,8
200	726,9	450	737,7	700	743,5	950	747,5
250	729,8	500	739,1	750	744,5	1000	748,2

a. volumes aditivos de padrão em  $\mu\text{L}$ . Concentração do padrão:  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$

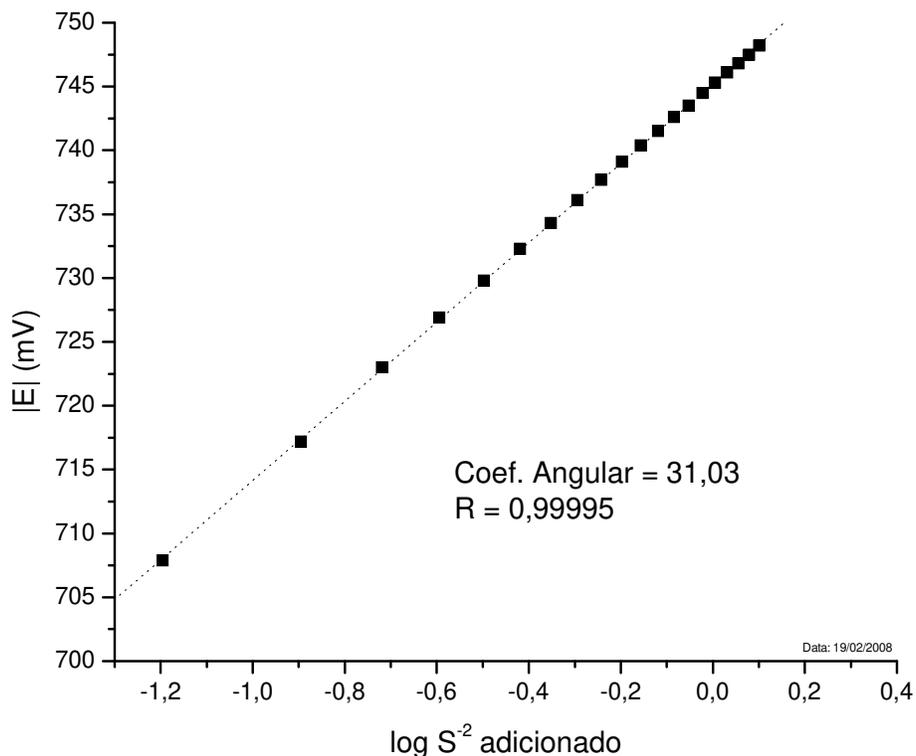


Figura 17: Curva de resposta do EIS de sulfeto no teste de recuperação nº 1 do sistema extrator.

Obteve-se no teste nº 1 uma faixa de resposta linear e muito próxima de nerstiana entre 0,06 – 1,3 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>. Baseados nessa curva, foram calculados os limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.) conforme descrito na literatura (MILLER, MILLER, 2005) obtendo-se os valores de 0,01 e 0,03 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Normalmente nos artigos científicos sobre os quais este trabalho foi fundamentado, os autores optaram por expressar os limites de detecção como  $\mu\text{mol SVA}$  por grama de amostra (ALLEN, FU, DENG, 1993, LEONARD, COTTER, ANKLEY, 1996, GONZALEZ, 2002, USEPA, 2005). Nessa mesma linha de raciocínio, seria possível então afirmar que, como o limite de detecção calculado para o teste nº 1 é de 0,01 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>, e que a quantificação foi realizada em 100 mL de SAOB, estão

presentes 0,001 mg de  $S^{2-}$ . Essa massa corresponde a 0,03  $\mu\text{mol SVA}$ . Como a massa de amostra (sedimento) tomada costuma ser de 10 g, chega-se portanto a um L.D. estimado de 0,003  $\mu\text{mol SVA g}^{-1}$ , correspondendo a um L.Q. de 0,009  $\mu\text{mol SVA g}^{-1}$ .

Após a extração, procedeu-se a quantificação dos sulfetos aprisionados na solução receptora de SAOB, utilizando-se o método das adições múltiplas de padrão, com o EIS para sulfeto. Cinco adições de 1000  $\mu\text{L}$  de padrão (127,5  $\mu\text{g S}^{2-}$ ) foram realizadas e os módulos dos valores de potencial elétrico correspondentes podem ser vistos na Tabela 19.

Tabela 19: Adições múltiplas de padrão no teste nº 1 de recuperação de sulfetos.

Adições	E  (mV)
0	744,4
1	755,1
2	760,7
3	764,5
4	767,4
5	769,7

As porcentagens de recuperação foram calculadas de três formas diferentes, de acordo com Harris (HARRIS, 2007) e APHA, AWWA e WEF (1998):

- adição múltipla de padrão, utilizando-se todas as adições;
- adição única de padrão, 1000  $\mu\text{L}$ ;
- adição única de padrão, 4000  $\mu\text{L}$ ;

Obtiveram-se neste teste as recuperações de 102, 107 e 113 %, respectivamente.

Os resultados obtidos nos 8 testes de recuperação podem ser vistos na Tabela 20.

Tabela 20: Resultados obtidos nos testes de recuperação de sulfetos utilizando-se o extrator de SVA, com quantificação por adição múltipla de padrão empregando eletrodo íon seletivo (EIS).

Teste	Concentração padrão S <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) (iodimetria)	Concentração obtida S <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) (adição de padrão com EIS)	Recuperação (%)
n <sup>o</sup>			
1	1,02	1,04	102
2	1,02	1,15	113
3	0,51	0,48	95
4	0,49	0,46	94
5	0,98	0,88	90
6	0,98	1,01	103
7	2,45	4,90	200
8	1,51	2,07	137

O método com adições múltiplas de padrão costuma ser mais robusto do que aquele de adições simples, além de ser mais fácil perceber se o resultado obtido com a adição é coerente ou não. As quantidades de analito presentes a cada adição de padrão não podem ser aleatórias, existindo uma faixa teórica ótima, sendo recomendado que a adição incremente a concentração original desconhecida do analito entre 1,5 – 3 vezes (HARRIS, 2007). Por motivos óbvios, essa informação não ajuda muito, já que não se sabe a concentração original da amostra.

Porém, pela metodologia de adições múltiplas, pode-se perceber se a quantidade adicionada é ou não adequada, utilizando-se o coeficiente de correlação da curva de adições, artifício este ausente no caso das adições únicas de padrão. Concentrações muito baixas ou muito altas do padrão nas adições conferem um comportamento não-linear da curva de adição, sugerindo que os resultados devam ser desconsiderados. Mais ainda, amostras provenientes de locais diferentes apresentam

concentrações de sulfetos igualmente diferentes, não havendo um volume ideal de adição de padrão, que atenda a todas as situações.

Pela experiência adquirida neste trabalho, reconheceu-se um padrão de comportamento que norteou as decisões sobre qual deveria ser o volume de padrão a ser adicionado em cada caso. Algumas observações foram importantes:

- 1) em que região da curva de resposta o potencial da amostra, antes de qualquer adição de padrão, se localizava;
- 2) a linearidade da curva de adições era satisfatoriamente alcançada sempre que a primeira adição de padrão causava um incremento em módulo de aproximadamente 10 mV no sinal analítico.

De posse dessas duas informações, foi possível prever qual o volume de cada adição de padrão, para cada caso diferente.

Percebe-se, portanto, que existem duas etapas críticas na determinação dos SVA por potenciometria: a extração dos sulfetos, onde não podem ocorrer vazamentos ou oxidações, e a quantificação potenciométrica, onde os volumes de padrão adicionados não podem ser inconsistentes com relação ao valor da concentração a ser determinada. Se um vazamento ocorrer, de nada adianta uma excelente quantificação; por outro lado, o sistema extrator pode estar funcionando perfeitamente, mas se as adições de padrão forem feitas com volumes sub ou superestimados, o cálculo final conferirá concentrações totalmente equivocadas do analito.

Pelos resultados apresentados na Tabela 20, verifica-se boa recuperação dos sulfetos nos testes de nº 1 ao nº 6. O valor de recuperação obtido no teste nº 7 é inaceitável e se deve provavelmente a erros na etapa de quantificação e não na etapa de extração. A condição de variação mínima de 10 mV na primeira adição de padrão não foi atendida, resultando em um coeficiente de correlação na curva de adição igual a 0,9955, enquanto que o normal é de pelo menos 0,9999, causando distorções no modelo. Maiores concentrações nas adições de padrão provavelmente corrigiriam essa

falha. O resultado da quantificação do teste nº 8 também não foi aceitável, no entanto, os valores de recuperação foram mais próximos do real neste teste do que no anterior (teste nº 7), haja vista que a variação de potencial na primeira adição de padrão foi mais próxima do ideal (aproximadamente 10 mV).

No Apêndice III são tratadas em detalhes as teorias e deduções matemáticas pertinentes à técnica da adição de padrão em potenciometria.

### *5.3. Comparação entre os métodos para abertura de amostra de sedimento objetivando a análise de metais por espectrometria de absorção atômica em chama:*

Valeu-se de uma ferramenta estatística, o teste *t* de dados pareados, com o intuito de se comparar três procedimentos para a abertura de amostra de sedimento com fins de determinação de metais, quais sejam: extração com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> a frio (ALLEN, FU, DENG, 1993), digestão com HNO<sub>3</sub> adaptada (APHA, AWWA, WEF, 1998) e a digestão utilizada na análise de mercúrio total (FADINI, JARDIM, 2001).

A quantificação dos metais, em todos os casos, foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama.

Os resultados obtidos na análise de metais pelas três técnicas de abertura de amostra estão dispostos na Tabela 21.

Tabela 21: Concentrações de Cu, Ni, Cr, Zn e Pb obtidas por espectrometria de absorção atômica em chama para três aberturas de amostra de sedimento.

Procedimento de abertura	Amostras				Concentração				
	Código	Local	Data coleta	Profundidade	$\mu\text{mol g}^{-1}$				
					Cu	Ni	Cr	Zn	Pb
<b>MES</b>	T11	PIRAI	(26/08/2008)	06-12 cm	0,122	0,068	0,289	1,721	0,075
	T24	FP BREJO	(09/09/2008)	18-20,5 cm	0,280	0,120	0,369	0,733	0,084
	T32	FP	(09/09/2008)	00-06 cm	0,286	0,067	0,436	1,296	0,070
	T45	SALTO	(26/08/2008)	12-18 cm	0,780	0,249	0,843	2,855	0,184
	T53	CLP	(15/09/2008)	06-12 cm	0,111	0,108	0,314	0,319	0,072
<b>APHA, AWWA e WEF</b>	T11	PIRAI	(26/08/2008)	06-12 cm	0,127	0,129	0,223	1,727	0,063
	T24	FP BREJO	(09/09/2008)	18-20,5 cm	0,314	0,357	0,423	0,953	0,088
	T32	FP	(09/09/2008)	00-06 cm	0,384	0,204	0,393	1,682	0,072
	T45	SALTO	(26/08/2008)	12-18 cm	0,881	0,320	0,724	3,024	0,152
	T53	CLP	(15/09/2008)	06-12 cm	0,138	0,088	0,277	0,487	0,050
<b>FADINI e JARDIM</b>	T11	PIRAI	(26/08/2008)	06-12 cm	0,157	0,000	0,634	1,788	0,072
	T24	FP BREJO	(09/09/2008)	18-20,5 cm	0,346	0,119	1,305	1,236	0,116
	T32	FP	(09/09/2008)	00-06 cm	0,456	0,017	1,038	1,803	0,039
	T45	SALTO	(26/08/2008)	12-18 cm	0,928	0,051	1,825	3,024	0,121
	T53	CLP	(15/09/2008)	06-12 cm	0,173	0,000	0,634	0,504	0,096

Obs: os valores declarados como 0,000  $\mu\text{mol g}^{-1}$  na verdade estão abaixo do limite de detecção do método, mas foram assim declarados apenas para efeito comparativo.

Na Tabela 22 podem ser vistos os parâmetros estatísticos obtidos na aplicação do teste *t* para um nível de confiança de 95 % ( $p = 0,05$ ).

Tabela 22: Teste *t* de dados pareados para a comparação das metodologias de digestão de sedimento objetivando a análise de metais por espectrometria de absorção atômica em chama.

Amostras	Diferenças entre AFD <sup>a</sup> x AAW <sup>b</sup>					Diferenças entre AFD <sup>a</sup> x FJ <sup>c</sup>					Diferenças entre AAW <sup>b</sup> x FJ <sup>c</sup>				
	Cu	Ni	Cr	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Pb
T11	-0,005	-0,061	0,066	-0,006	0,012	-0,035	0,068	-0,345	-0,067	0,003	-0,030	0,129	-0,411	-0,061	-0,009
T24	-0,034	-0,237	-0,054	-0,220	-0,004	-0,066	0,001	-0,936	-0,503	-0,032	-0,032	0,238	-0,882	-0,283	-0,028
T32	-0,098	-0,137	0,043	-0,386	-0,002	-0,170	0,050	-0,602	-0,507	0,031	-0,072	0,187	-0,645	-0,121	0,033
T45	-0,101	-0,071	0,119	-0,169	0,032	-0,148	0,198	-0,982	-0,169	0,063	-0,047	0,269	-1,101	0,000	0,031
T53	-0,027	0,020	0,037	-0,168	0,022	-0,062	0,108	-0,320	-0,185	-0,024	-0,035	0,088	-0,357	-0,017	-0,046
<i>d</i> médio	-0,053	-0,097	0,042	-0,190	0,012	-0,096	0,085	-0,637	-0,286	0,008	-0,043	0,182	-0,679	-0,096	-0,004
<i>S<sub>d</sub></i>	0,044	0,096	0,063	0,136	0,015	0,059	0,074	0,314	0,205	0,039	0,017	0,075	0,315	0,114	0,035
<i>n</i>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
<i>n-1</i>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>p</i>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<i> t<sub>calc</sub> </i>	2,71	2,26	1,50	3,12	1,74	3,64	2,57	4,53	3,12	0,47	5,55	5,45	4,83	1,89	0,24
<i>t<sub>critico</sub></i>	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78
<i>H<sub>0</sub></i>	não	não	não	sim	não	sim	não	sim	sim	não	sim	sim	sim	não	não

a. ALLEN, FU, DENG, 1993;

b. APHA, AWWA, WEF, 1998;

c. FADINI, JARDIM, 2001.

Pela análise dos dados apresentados na Tabela 22, pôde-se verificar que as metodologias que mais se assemelham com relação aos resultados obtidos são a extração com HCl a frio (ALLEN, FU, DENG, 1993) e a digestão com HNO<sub>3</sub> a quente (APHA, AWWA, WEF, 1998), as quais foram estatisticamente diferentes somente na quantificação de Zn, sendo que o procedimento com ácido nítrico apresentou resultados sistematicamente maiores.

Quando se compara esta última com a digestão preconizada por Fadini e Jardim (FADINI, JARDIM, 2001), Cu, Ni e Cr apresentam diferenças significativas. Os metais Cu e Cr apresentaram suas concentrações sistematicamente maiores no procedimento que utiliza esta digestão, sendo que somente o Ni apresentou valores sistematicamente menores.

Analisando-se os resultados provenientes do procedimento de extração com HCl a frio e aqueles da digestão utilizada por Fadini e Jardim (FADINI, JARDIM, 2001), nota-se que eles diferem significativamente na quantificação de Cu, Cr e Zn, sendo esta última responsável por valores sistematicamente maiores para os três metais.

O único metal que não apresentou diferenças significativas em sua determinação, independentemente do procedimento adotado, foi o Pb, assim como o metal que apresentou as maiores variações entre os seus valores foi o Cr.

O método que apresentou os maiores valores de concentração de metais, com exceção do Ni, foi o de Fadini e Jardim (FADINI, JARDIM, 2001), enquanto que o método que apresentou as menores recuperações para todos os metais estudados foi a extração com HCl a frio (ALLEN, FU, DENG, 1993). Esses resultados não chegam a ser inesperados, já que o primeiro é utilizado na determinação de mercúrio total, e o segundo, para a extração de sulfetos lábeis.

#### *5.4. Pluviosidade:*

Neste item são apresentados dados pluviométricos recentes da região em que o presente trabalho foi desenvolvido, nos municípios de Indaiatuba-SP e Jundiaí-SP. Durante o levantamento de tais dados, foi possível constatar que uma abordagem que se aproximasse mais de uma avaliação hidrológica é bastante dificultada pela falta de informações oficiais, tanto no âmbito da existência de postos meteorológicos clássicos, quanto de equipamentos que permitam a avaliação dos efeitos de infiltração e evapotranspiração. Desta forma fica inviável determinar, por exemplo, qual a contribuição direta de reposição de águas, que as chuvas poderiam efetuar nos cursos d'água. Estações de medição pluviométrica instaladas mais próximas aos rios poderiam fornecer informações mais facilmente correlacionáveis às variáveis medidas no presente estudo.

Nas Figuras 18 e 19 podem ser vistas as variações pluviométricas e de temperatura dos municípios de Indaiatuba e Jundiaí, respectivamente, durante o ano de 2008. Os dados foram obtidos junto ao Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas – CIIAGRO, pertencente ao Instituto Agrônomo de Campinas - IAC.

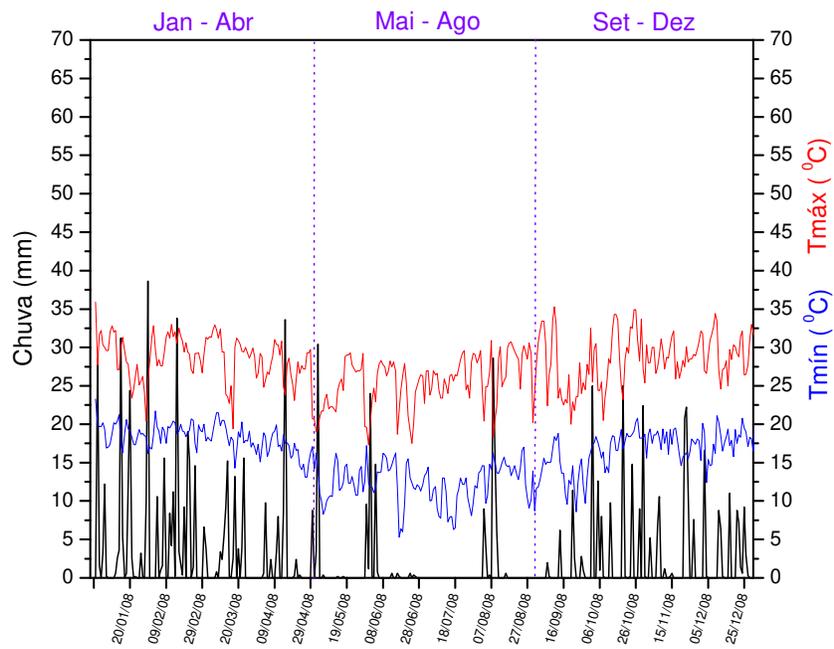


Figura 18: Pluviosidade e temperatura do município de Indaiatuba em 2008 (Fonte: CIIAGRO on line, 2009).

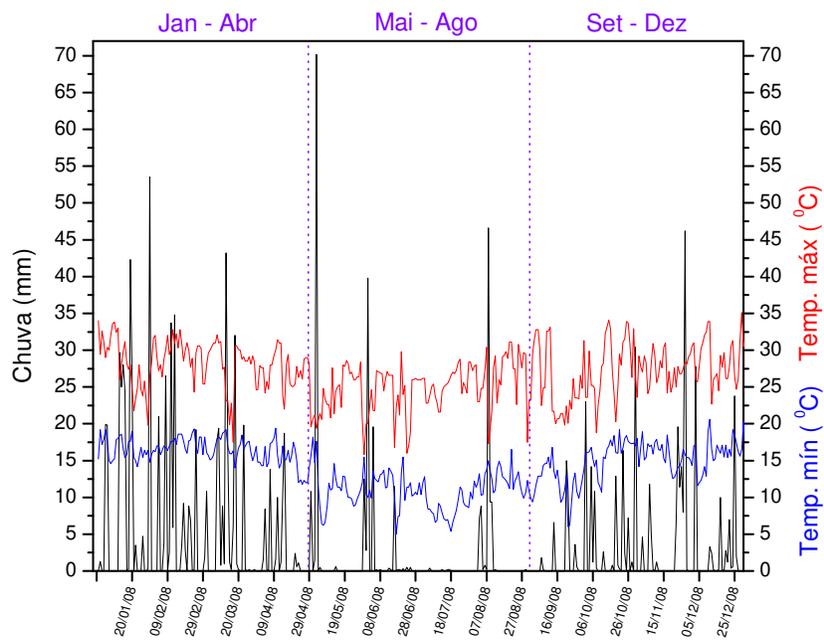


Figura 19: Pluviosidade e temperatura do município de Jundiaí em 2008 (Fonte: CIIAGRO on line, 2009)

Com base nas Figuras 18 e 19, pode-se afirmar que o regime pluviométrico na região foi aquele normalmente esperado, com uma frequência maior de eventos de chuva em dois períodos, entre os meses de janeiro a abril e entre setembro a dezembro, com uma estação mais seca compreendida entre os meses de maio a agosto, os chamados “meses sem R”, já que coincidentemente os meses que compõem esse intervalo não apresentam a letra “R” em seus nomes, antagonicamente aos demais meses do ano, numa curiosa analogia à estação seca da região.

Observa-se também uma diminuição das temperaturas na estação seca, tanto da máxima, quanto da mínima. Essa época do ano se configura como crítica com relação ao potencial de contaminação das águas e sedimentos (USEPA, 2005).

Em ambientes naturais, as chuvas podem atuar como um elemento de diluição das substâncias tóxicas, além de lixiviarem os solos e transferirem matéria orgânica (ligantes naturais) capazes de complexar os metais, diminuindo assim a biodisponibilidade destes. Ainda podem, por efeito de transbordamento, criar regiões alagadas próximas às margens que são ricas em matéria orgânica e, quando inundadas, também podem favorecer um ambiente anaeróbio capaz de aprisionar metais na forma de sulfetos, complexos orgânicos ou ainda organosulfurados. O fato das temperaturas serem mais baixas também se mostra prejudicial, já que as bactérias redutoras de sulfato (BRS), principais responsáveis pela produção de sulfetos nos sedimentos, têm a sua atividade dependente da temperatura e o que se observa então é uma velocidade maior na oxidação dos sulfetos do que na sua formação a partir dos sulfatos, comprometendo a capacidade complexante da matriz, conforme relatado na literatura (USEPA, 2005). No entanto, há relatos em que a relação entre produção de SVA e temperatura se mostra antagônica (NIZOLI, LUIZ-SILVA, 2009).

Já em ambientes urbanos, as chuvas podem lixiviar as áreas construídas, como telhados e ruas, carregando consigo contaminantes como os metais pesados, que serão levados até os vales dos rios via processo de drenagem urbana. Nesse caso, há dois efeitos sobre os metais: o escoamento superficial, que aumenta a quantidade, e a

diluição, que diminui a concentração destes quando já se encontram nos mananciais (SODRÉ *et al*, 2005).

### *5.5. Análise de água:*

Em relação às amostras de água, foram determinadas as variáveis mercúrio total (HgT) e carbono orgânico dissolvido (COD), durante o período de agosto de 2007 a dezembro de 2008. A apresentação dos dados foi dividida em períodos nos quais se espera uma variação na estação seca – úmida.

Nas Figuras de 20 a 25 e Tabelas de 23 a 28, podem ser vistos os resultados de HgT obtidos ao longo do período de estudo.

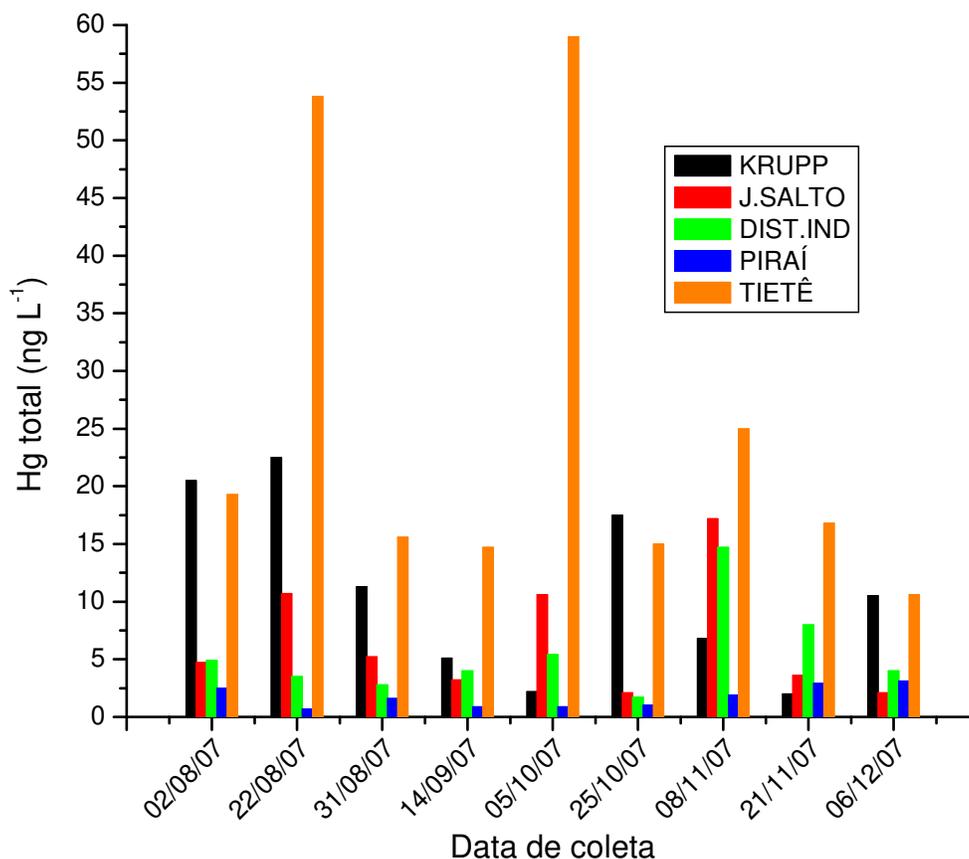


Figura 20: Concentrações de HgT em água, no período de agosto a dezembro de 2007.

Tabela 23: Concentrações de HgT em água, de agosto a dezembro de 2007.

Ponto	HgT (ng L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	2,0	22,5	10,9	7,7 (71%)
J. SALTO	2,1	17,2	6,6	5,2 (78%)
DIST.IND.	1,7	14,7	5,4	3,9 (72%)
PIRAÍ	0,7	3,1	1,7	0,9 (54%)
TIETÊ	10,6	59,0	25,5	18,0 (70%)

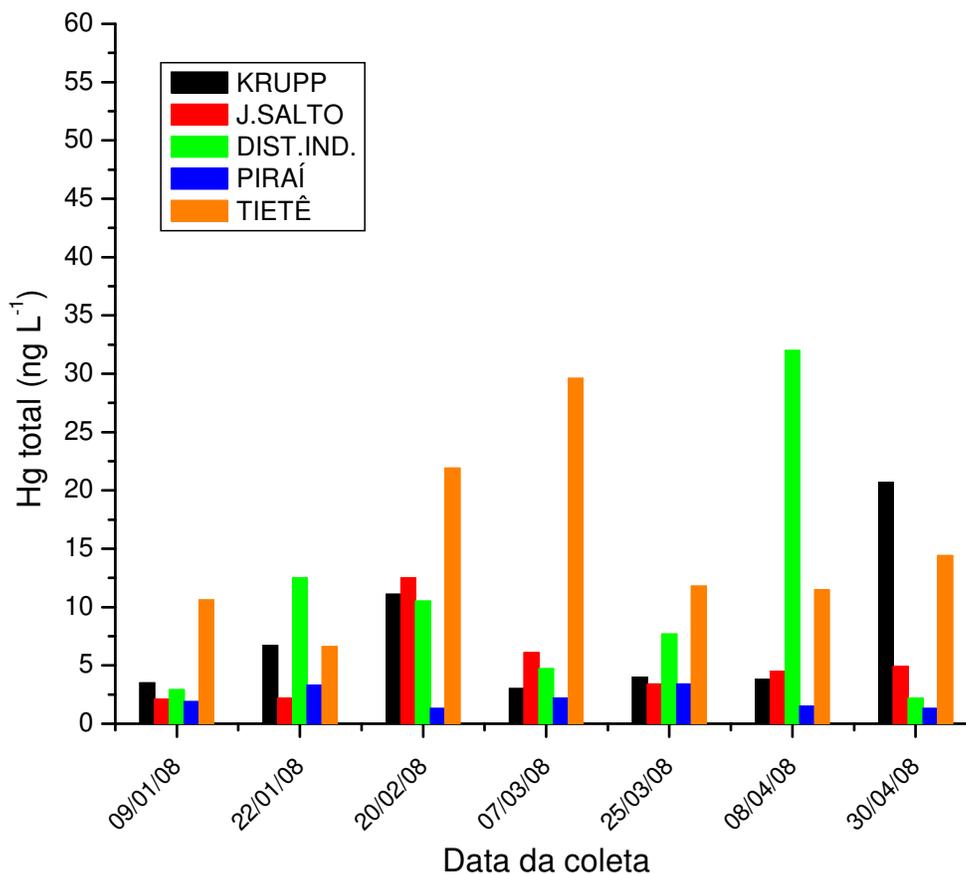


Figura 21: Concentrações de HgT em água, no período de janeiro a abril de 2008.

Tabela 24: Concentrações de HgT em água, de janeiro a abril de 2008.

Ponto	HgT (ng L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	3,0	20,7	7,5	6,5 (86 %)
J. SALTO	2,1	12,5	5,1	3,6 (70 %)
DIST.IND.	2,2	32,0	10,4	10,3 (99 %)
PIRAÍ	1,3	3,4	2,13	0,90 (42 %)
TIETÊ	6,4	29,6	15,2	7,9 (52 %)

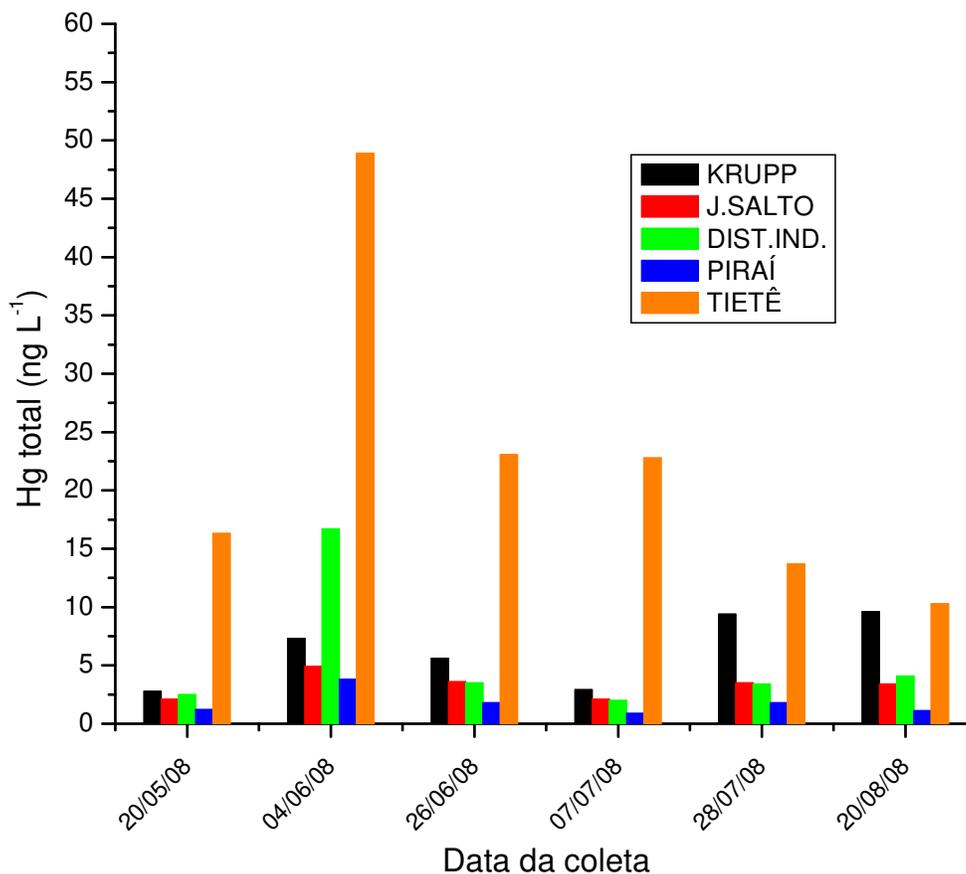


Figura 22: Concentrações de HgT em água, no período de maio a agosto de 2008.

Tabela 25: Concentrações de HgT em água, de maio a agosto de 2008.

Ponto	HgT (ng L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	2,8	9,6	6,3	3,0 (48 %)
J. SALTO	2,1	4,9	3,3	1,1 (32 %)
DIST.IND.	2,0	16,7	5,4	5,6 (104 %)
PIRAÍ	0,9	3,8	1,8	1,1 (60 %)
TIETÊ	10,3	48,9	22,5	13,9 (62 %)

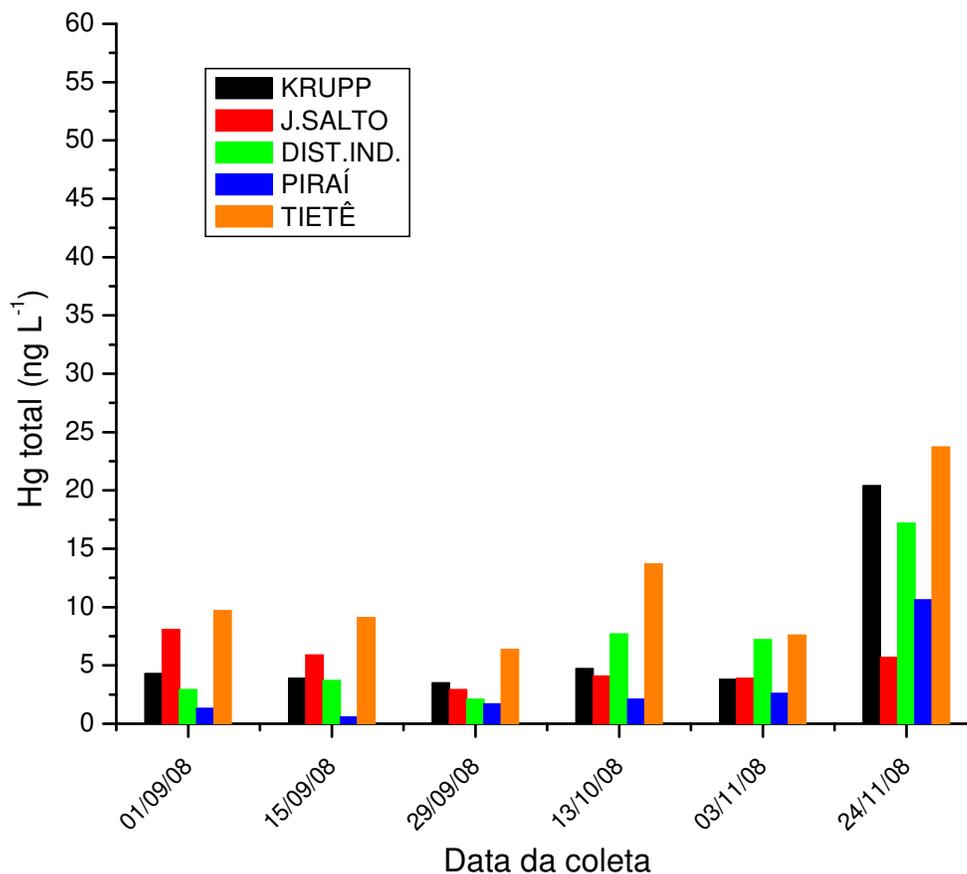


Figura 23: Concentrações de HgT em água, no período de setembro a dezembro de 2008.

Tabela 26: Concentrações de HgT em água, de setembro a dezembro de 2008.

Ponto	HgT (ng L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	3,5	20,4	6,8	6,7 (99 %)
J. SALTO	2,9	8,1	5,1	1,9 (36 %)
DIST.IND.	2,1	17,2	6,8	5,6 (82 %)
PIRAÍ	0,6	10,6	3,2	3,7 (118 %)
TIETÊ	7,6	23,7	11,7	6,4 (55 %)

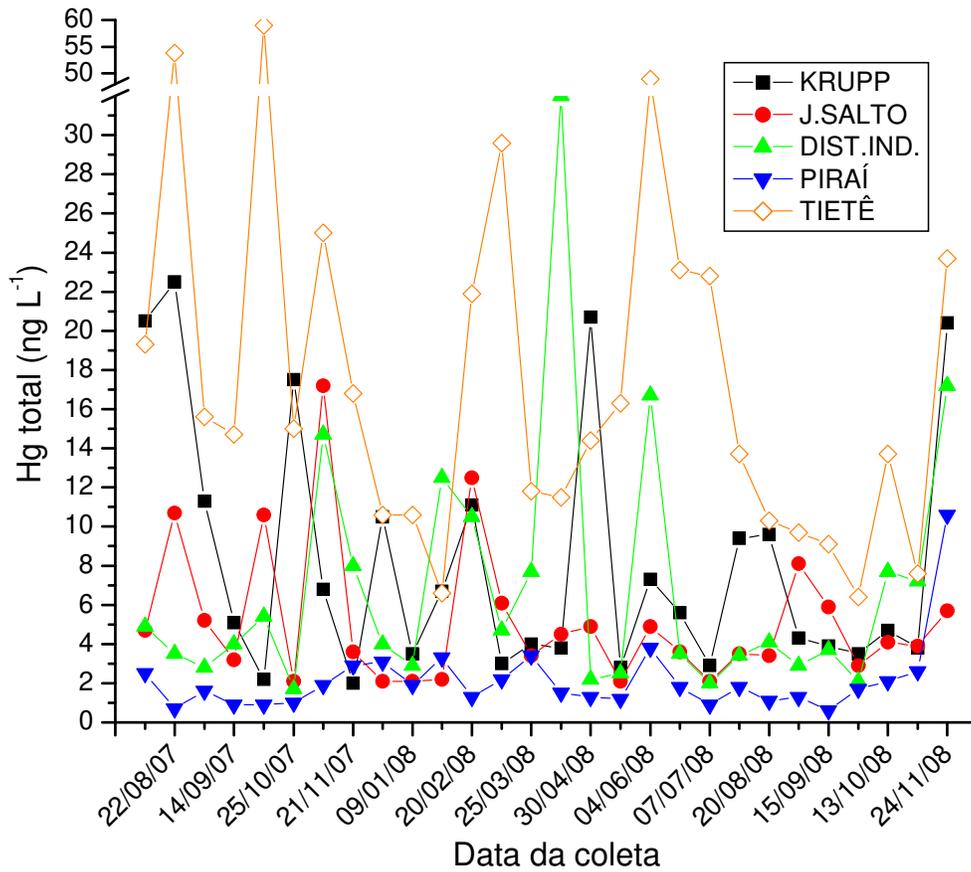


Figura 24: Concentrações de HgT em água, no período de agosto de 2007 a dezembro de 2008.

Tabela 27: Concentrações de HgT em água, de agosto de 2007 a dezembro de 2008.

Ponto	HgT (ng L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	2,0	22,5	8,2	6,4 (78 %)
J. SALTO	2,1	17,2	5,2	3,6 (70 %)
DIST.IND.	1,7	32,0	7,0	6,6 (95 %)
PIRAÍ	0,6	10,6	2,1	1,9 (88 %)
TIETÊ	6,4	59,0	19,3	13,6 (70 %)

As maiores concentrações de HgT encontram-se no Rio Tietê, sabidamente impactado por atividade industrial. O Ribeirão Pirai foi o local que apresentou os menores teores de HgT, inclusive com uma menor amplitude de variação nos resultados. Esse comportamento é de suma importância, já que o seu uso principal é fornecer água bruta para estações de tratamento de água destinada ao abastecimento público, principalmente para as cidades de Cabreúva, Salto e Indaiatuba. O Ribeirão Pirai é enquadrado como Classe 2 pela Resolução CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005). Por outro lado, o Rio Jundiá apresentou valores de concentração de HgT intermediários com relação ao Ribeirão Pirai e ao Rio Tietê.

No período compreendido entre janeiro e abril de 2008, amostras de águas coletadas na região do Distrito Industrial de Indaiatuba apresentaram picos de valores de HgT em duas oportunidades, caracterizando descargas pontuais. O grupo de pesquisa responsável por esse trabalho conseguiu flagrar várias vezes o descarte de um efluente azulado, na altura do ponto de coleta do Distrito Industrial, identificado pela primeira vez em abril de 2007 conforme pode ser visto pela Figura 25.

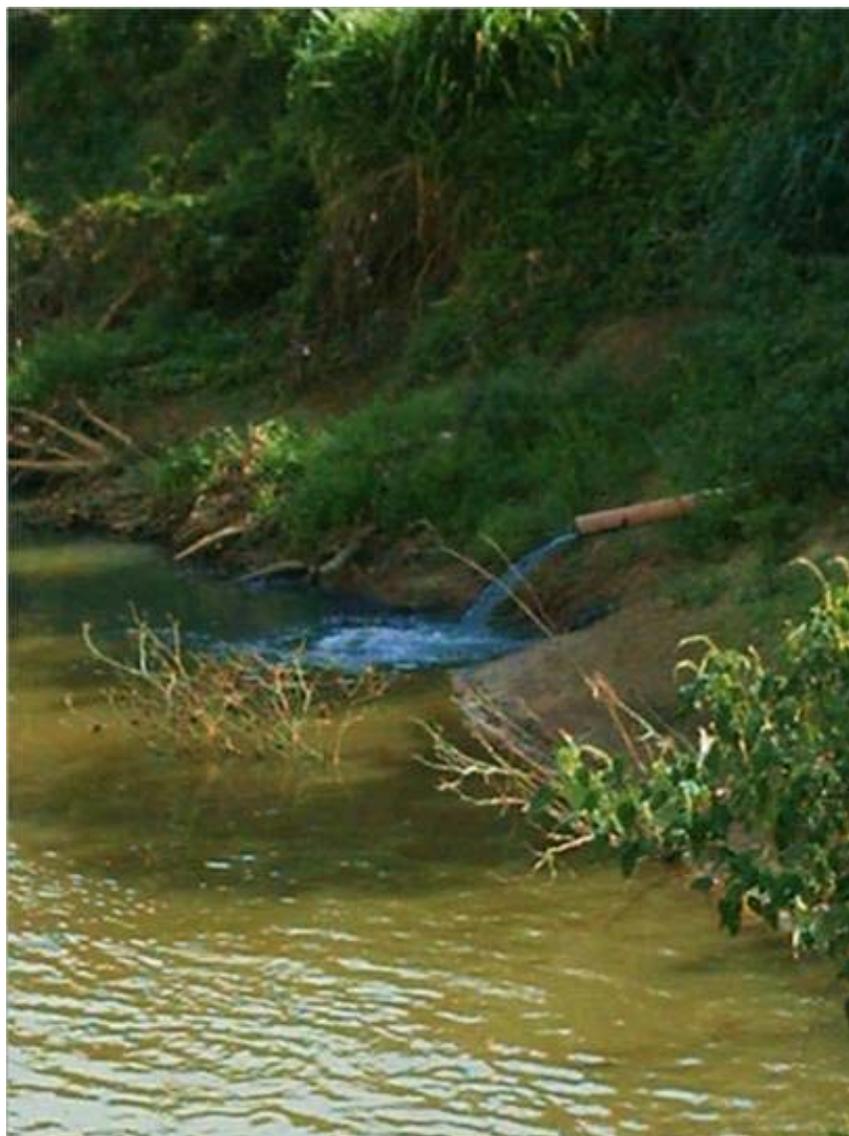


Figura 25: Descarte clandestino de efluente à jusante do ponto de coleta do Distrito Industrial de Indaiatuba-SP (25/04/2007, 10h30min – fotografado por Enelton Fagnani).

Foram feitas denúncias ao Ministério Público, que identificou os responsáveis pela instalação da tubulação irregular e cobrou destes uma adequação no lançamento deste resíduo, porém sem sucesso. Até o presente, o lançamento no Rio Jundiaí é mantido, inclusive com prejuízo físico das margens e cobertura vegetal ciliar.

A exemplo deste, outros descartes à montante do ponto de coleta foram e podem estar sendo realizados, resultando na ocorrência de eventuais valores tipicamente elevados, com relação àqueles detectados neste trabalho.

Nesse mesmo período (janeiro a abril de 2008), a amostragem em Campo Limpo Paulista, à jusante da Indústria Siderúrgica Thyssenkrupp, ponto de coleta identificado como KRUPP, também apresentou valores de HgT maiores do que os do Rio Tietê.

Não foram verificadas relações claras e sistemáticas entre a época do ano e os valores de mercúrio total encontrados nos mananciais em estudo, como é de esperar em estudos de ecossistemas tão alterados antropicamente.

Com relação ao carbono orgânico dissolvido (COD), os maiores valores de concentração são encontrados no Rio Jundiaí, próximo à foz no município de Salto-SP, conforme pode ser visto nas Figuras de 26 a 30 e Tabelas de 28 a 32.

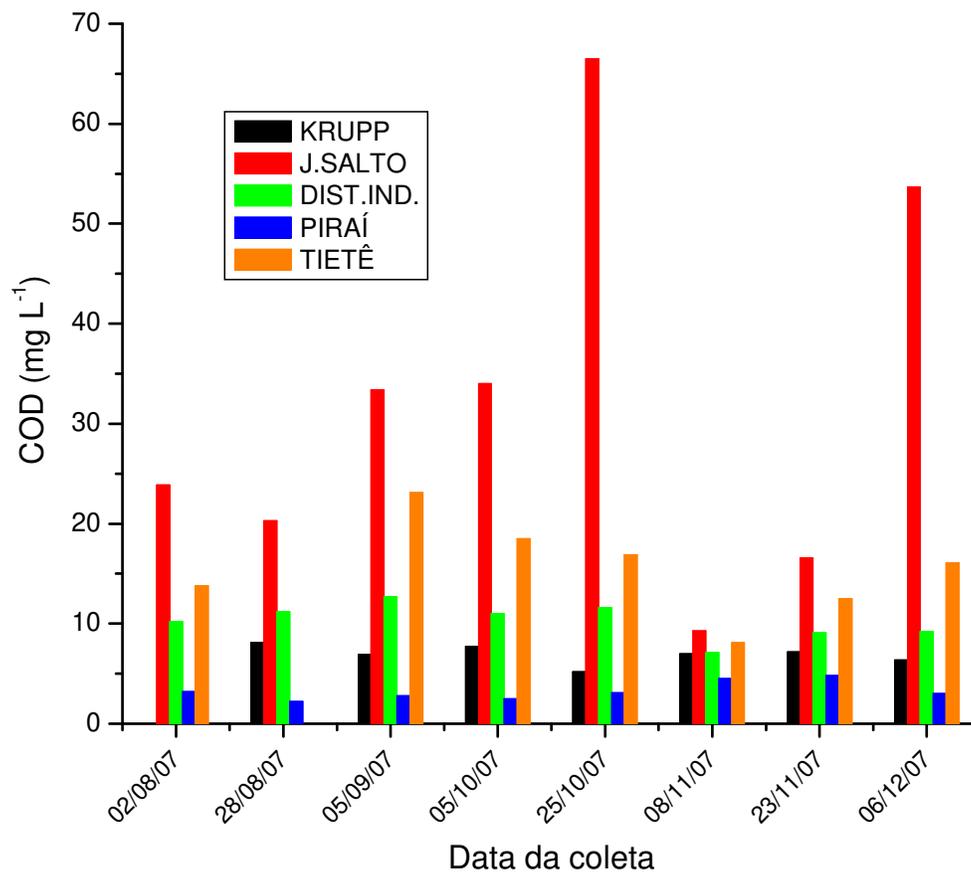


Figura 26: Concentrações de COD em água, no período de agosto a dezembro de 2007.

Tabela 28: Concentrações de COD em água, de agosto a dezembro de 2007.

Ponto	COD (mg L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	5,2	8,1	6,9	0,9 (14 %)
J. SALTO	9,3	66,5	32,2	19,4 (60 %)
DIST.IND.	7,1	12,7	10,3	1,8 (17 %)
PIRAÍ	2,2	4,8	3,3	0,9 (28 %)
TIETÊ	8,1	23,1	15,6	4,8 (31 %)

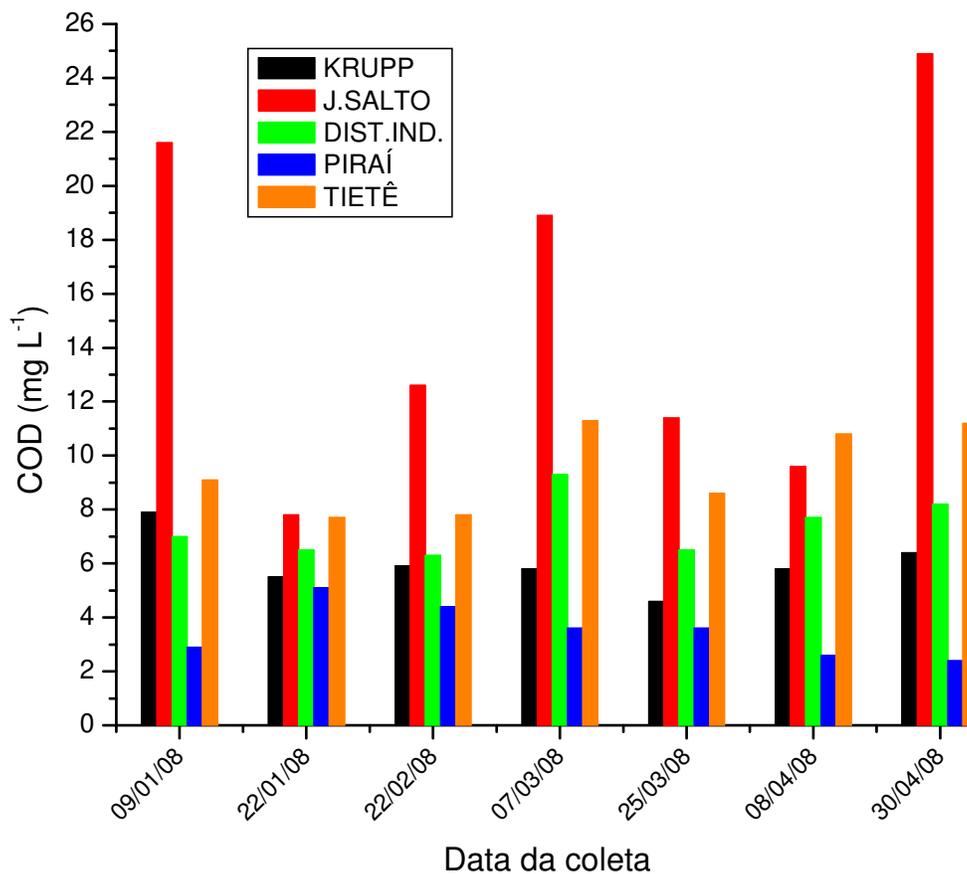


Figura 27: Concentrações de COD em água, no período de janeiro a abril de 2008.

Tabela 29: Concentrações de COD em água, de janeiro a abril de 2008.

Ponto	COD (mg L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	4,6	7,9	6,0	1,0 (17 %)
J. SALTO	7,8	24,9	15,3	6,5 (43 %)
DIST.IND.	6,3	9,3	7,4	1,1 (15 %)
PIRAÍ	2,4	5,1	3,5	1,0 (28 %)
TIETÊ	7,7	11,3	9,5	1,6 (17 %)

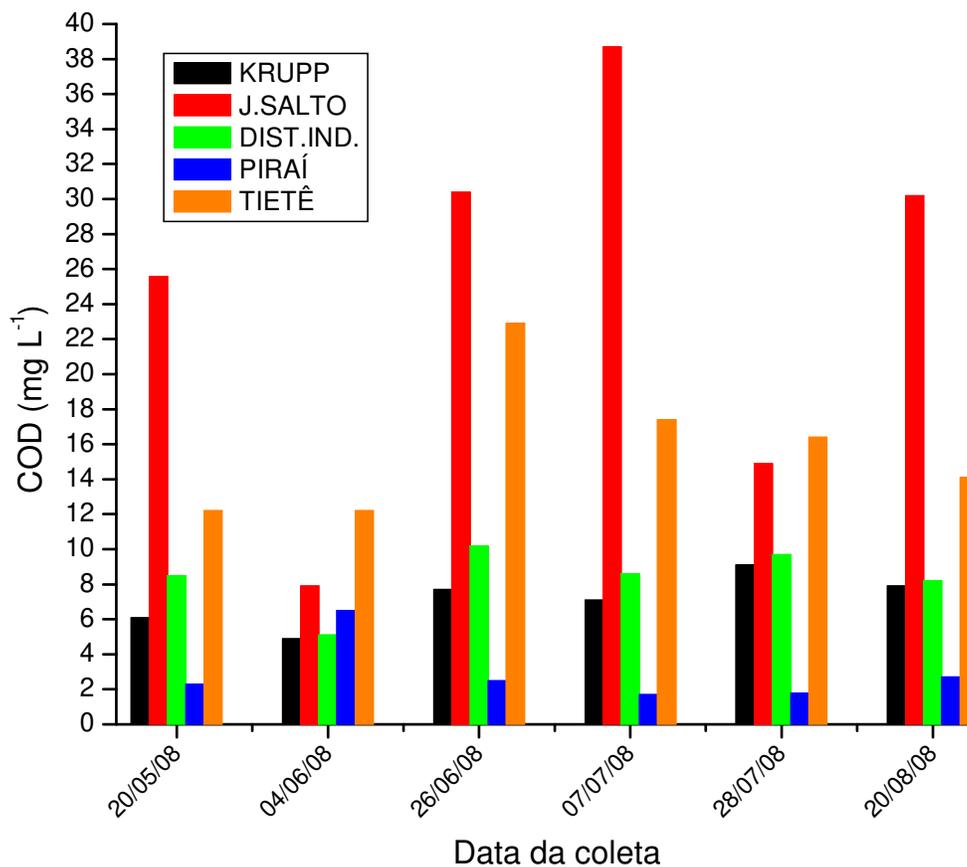


Figura 28: Concentrações de COD em água, no período de maio a agosto de 2008.

Tabela 30: Concentrações de COD em água, de maio a agosto de 2008.

Ponto	COD (mg L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	Máximo	média	desvio padrão
KRUPP	4,9	9,1	7,1	1,5 (21 %)
J. SALTO	7,9	38,7	24,6	11,3 (46 %)
DIST.IND.	5,1	10,2	8,4	1,8 (21 %)
PIRAÍ	1,7	6,5	2,9	1,8 (62%)
TIETÊ	12,2	22,9	15,9	4,1 (26%)

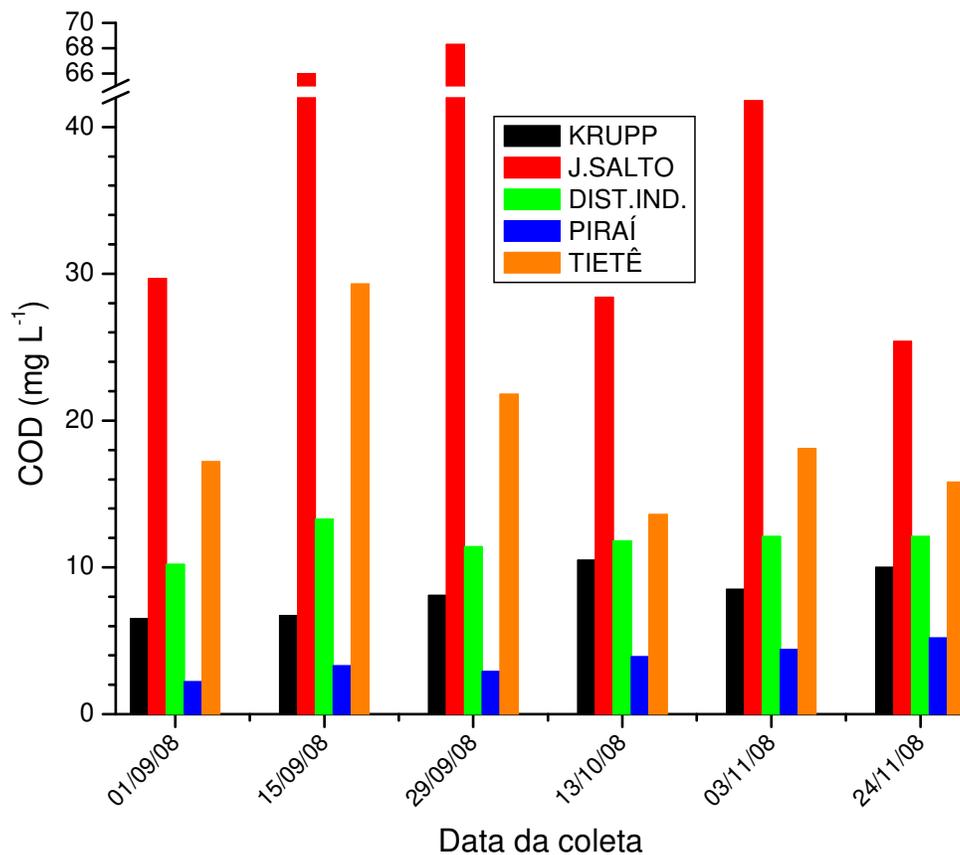


Figura 29: Concentrações de COD em água, no período de setembro a dezembro de 2008.

Tabela 31: Concentrações de COD em água, de setembro a dezembro de 2008.

Ponto	COD (mg L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	6,5	10,5	8,4	1,6 (20 %)
J. SALTO	25,4	68,3	43,3	19,3 (45 %)
DIST.IND.	11,4	13,3	11,8	1,0 (9 %)
PIRAÍ	2,2	5,2	3,7	1,1 (30 %)
TIETÊ	13,6	29,3	19,3	5,6 (29 %)

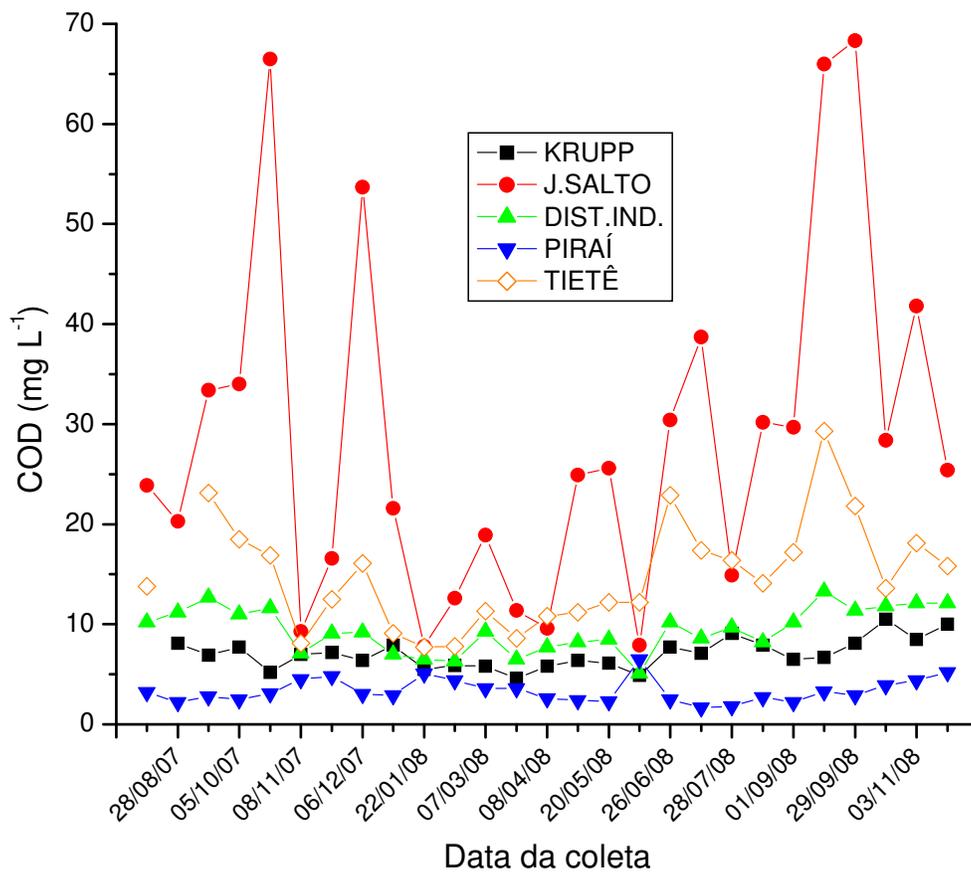


Figura 30: Concentrações de COD em água, no período de agosto de 2007 a dezembro de 2008.

Tabela 32: Concentrações de COD em água, de agosto de 2007 a dezembro de 2008.

Ponto	COD (mg L <sup>-1</sup> )			
	mínimo	máximo	média	desvio padrão
KRUPP	4,6	10,5	7,1	1,5 (21 %)
J. SALTO	7,8	68,3	28,6	17,7 (62 %)
DIST.IND.	5,1	13,3	9,4	2,2 (23 %)
PIRAÍ	1,7	6,5	3,3	1,2 (35 %)
TIETÊ	7,7	29,3	14,9	5,4 (36 %)

A região de Salto-SP é bastante urbanizada e com um importante parque industrial, fatores que influenciam diretamente a constituição do Rio Jundiaí com relação à matéria orgânica. Os menores valores de COD são observados no Ribeirão Piraí, sendo que a flutuação nos valores dessa variável nos pontos PIRAÍ, KRUPP e DISTRITO INDUSTRIAL é muito menor do que a observada para os valores de HgT. Via de regra, tem-se em ordem crescente de concentração de COD: PIRAÍ < KRUPP < DIST. IND. < TIETÊ < J. SALTO, independentemente da época do ano. No período estudado foram freqüentes os descartes pontuais de efluentes ricos em matéria orgânica na região de Salto, caracterizados por altos valores de COD. Nos demais pontos de coleta, a variação entre os valores medidos foi muito menor.

Na busca do entendimento de como o carbono orgânico dissolvido poderia interagir com o mercúrio total nas águas, foram tentadas correlações entre essas duas variáveis, para cada ponto de coleta, durante todo o período de estudo. Os gráficos resultantes destas correlações podem ser vistos nas Figuras de 31 a 35.

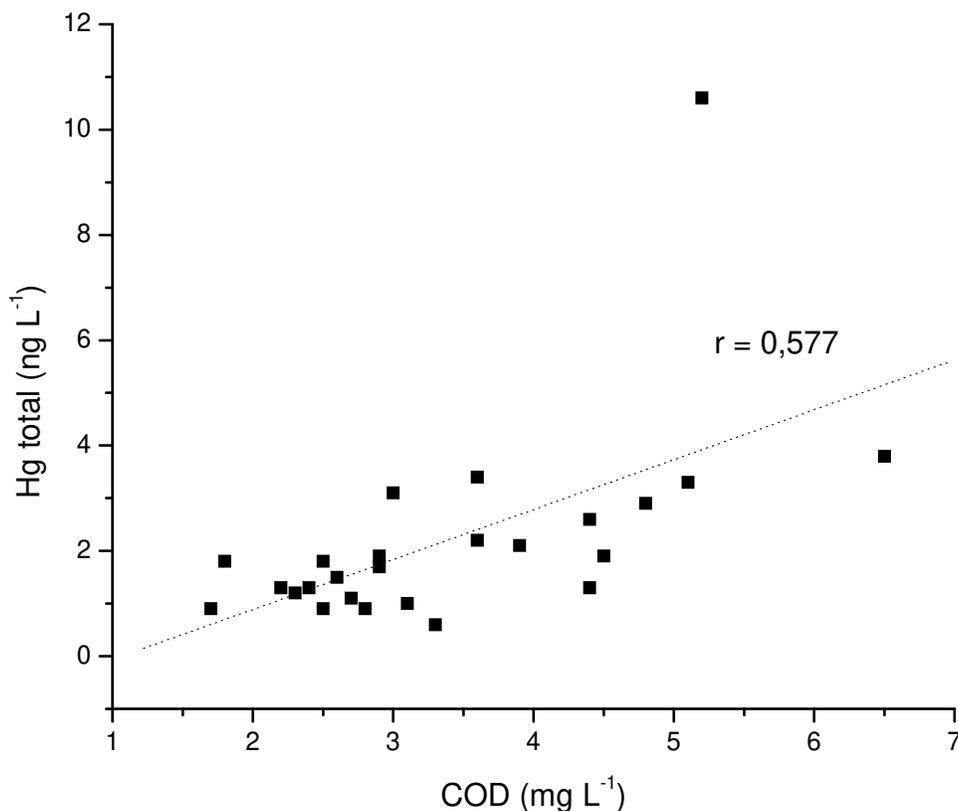


Figura 31: HgT em função de COD – PIRAÍ – setembro de 2007 a dezembro de 2008.

O melhor coeficiente de correlação foi obtido no período entre maio e agosto de 2008 ( $r = 0,919$ ), uma época de poucas chuvas. Há uma clara correlação positiva entre HgT e COD, ou seja, espera-se encontrar as maiores concentrações de HgT quando estiverem presentes altas concentrações de COD.

Os ácidos húmicos e fúlvicos, originados da degradação de matéria orgânica natural, apresentam basicamente dois efeitos distintos sobre o HgT: complexação ou redução química (RAVICHANDRAN, 2004). No PIRAÍ, a matéria orgânica parece exercer o papel de complexante do mercúrio, ligando-o em seus sítios sulfurados. Dessa forma, o mercúrio não precipita e se acumula nos sedimentos, tampouco se volatiliza por redução química ou fotoquímica, migrando para a atmosfera na forma de

Hg<sup>0</sup>. A coluna d'água fica rica em mercúrio, proporcionando-lhe alta mobilidade ao longo do curso do manancial.

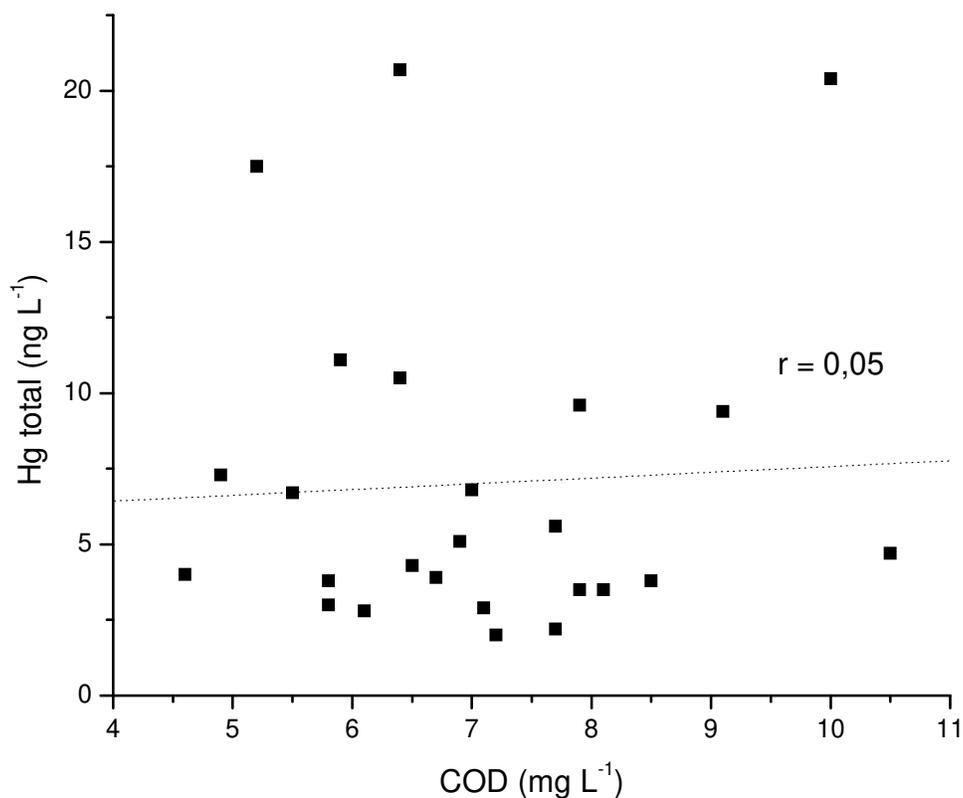


Figura 32: HgT em função de COD – KRUPP – setembro de 2007 a dezembro de 2008.

Dados provenientes de amostragem na região do ponto KRUPP apresentaram coeficientes de correlação ligeiramente positivos ou nulos, sugerindo que a concentração de HgT não é influenciada de maneira sistemática pela concentração de COD. Essa fraca correlação entre HgT e COD se deve provavelmente a uma concorrência entre a ação redutora da MO de origem antrópica e da MO de origem natural, que pode se associar ao mercúrio e atuar de forma a facilitar o seu transporte.

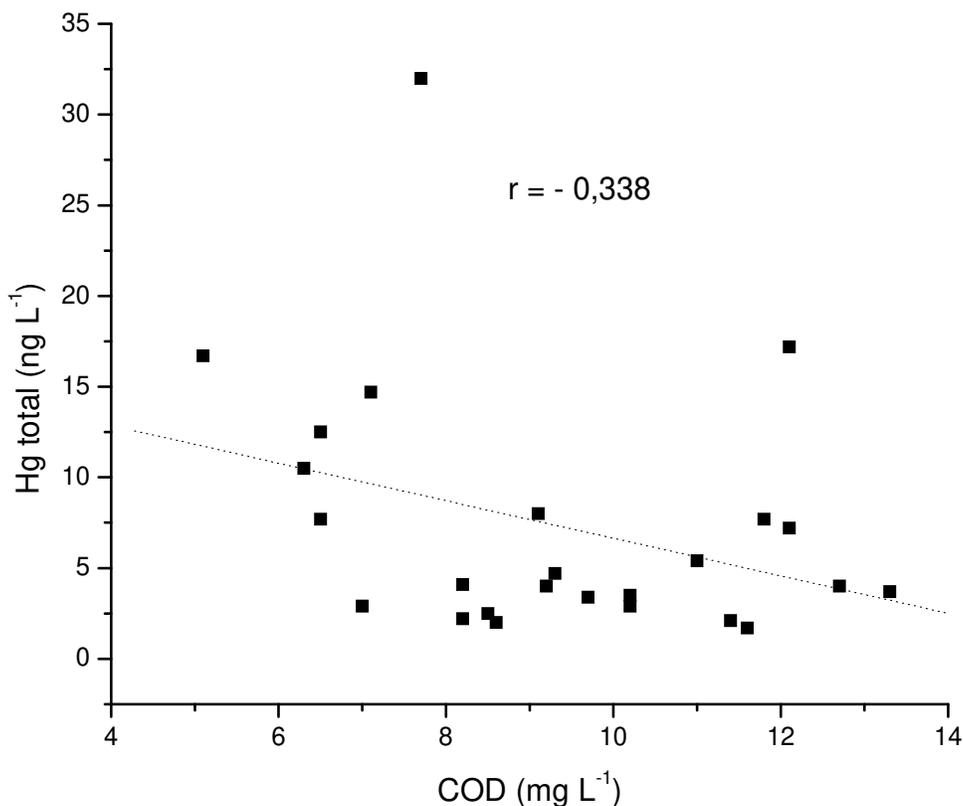


Figura 33: HgT em função de COD – DISTRITO INDUSTRIAL – setembro de 2007 a dezembro de 2008.

Na região do Distrito Industrial de Indaiatuba são despejados vários tipos de resíduos industriais e domésticos no Rio Jundiá. O que se nota é uma relação inversa ao que se observa no Ribeirão Piraí: quanto maior o teor de matéria orgânica, menor é a quantidade de mercúrio encontrada. Analisando-se esses dados, pode-se sugerir que o tipo de matéria orgânica encontrado na região do Distrito Industrial é diferente daquele encontrado no Ribeirão Piraí, pois, ao invés de concentrar o mercúrio no compartimento água, parece transferi-lo de fase, provavelmente para a atmosfera, na forma de Hg elementar ( $Hg^0$ ) via redução dos cátions  $Hg^{2+}$ . Neste caso o carbono orgânico exerce um papel predominantemente redutor, que suplanta a sua capacidade complexante, muito provavelmente por haver mistura da matéria orgânica natural com substâncias de origem industrial, conferindo um comportamento diferenciado à coluna

d'água. Somente no período de setembro a dezembro de 2008 verificou-se uma relação levemente positiva entre HgT e COD, sendo que no restante do período, verificou-se forte correlação negativa ( $r = - 0,831$ ).

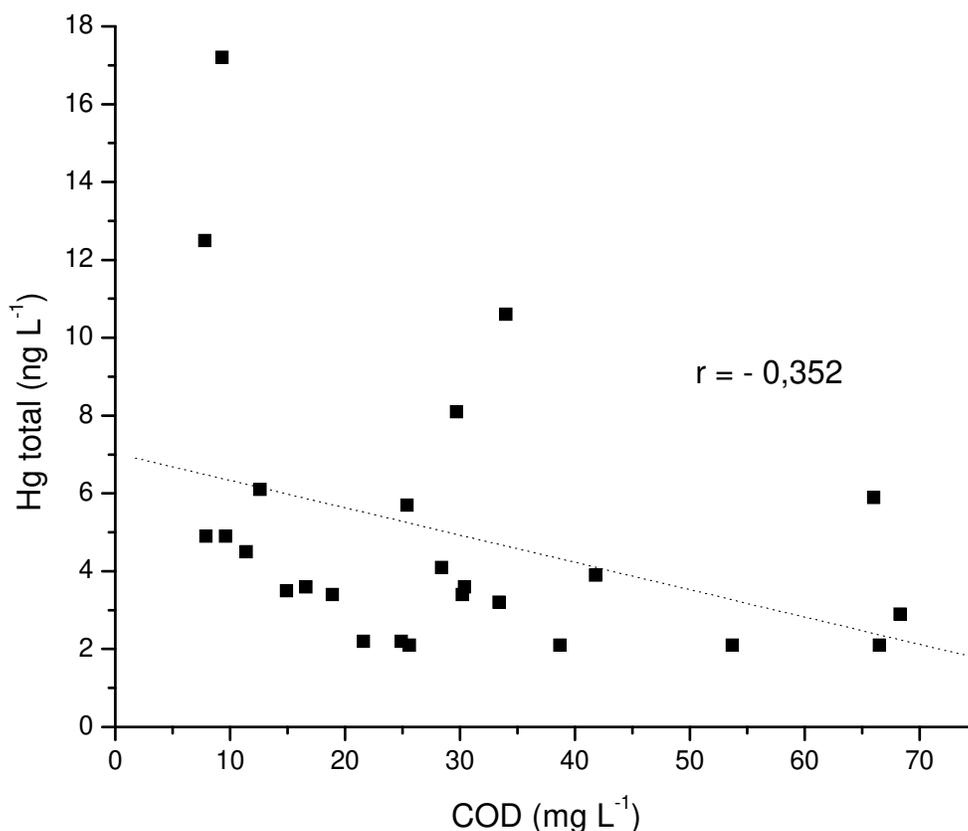


Figura 34: HgT em função de COD – RIO JUNDIAÍ - SALTO – setembro de 2007 a dezembro de 2008.

Analisando-se os resultados de monitoramento de amostras coletadas na foz do Rio Jundiaí, no município de Salto, verifica-se uma dinâmica do mercúrio em presença da matéria orgânica, análoga àquela encontrada no Distrito Industrial de Indaiatuba. Tal fato é um indicador de que a matéria orgânica desta região desempenha um papel similar àquela encontrada no Distrito Industrial, reduzindo quimicamente o mercúrio e transferindo-o para a atmosfera. O período de setembro a dezembro de 2008 foi o que apresentou a menor correlação negativa entre as variáveis ( $r = - 0,399$ )

comparativamente ao restante do período ( $r = -0,767$ ), mas a correlação obedeceu a mesma tendência durante todo o estudo, ou seja, um aumento de COD correspondeu a uma menor concentração de HgT.

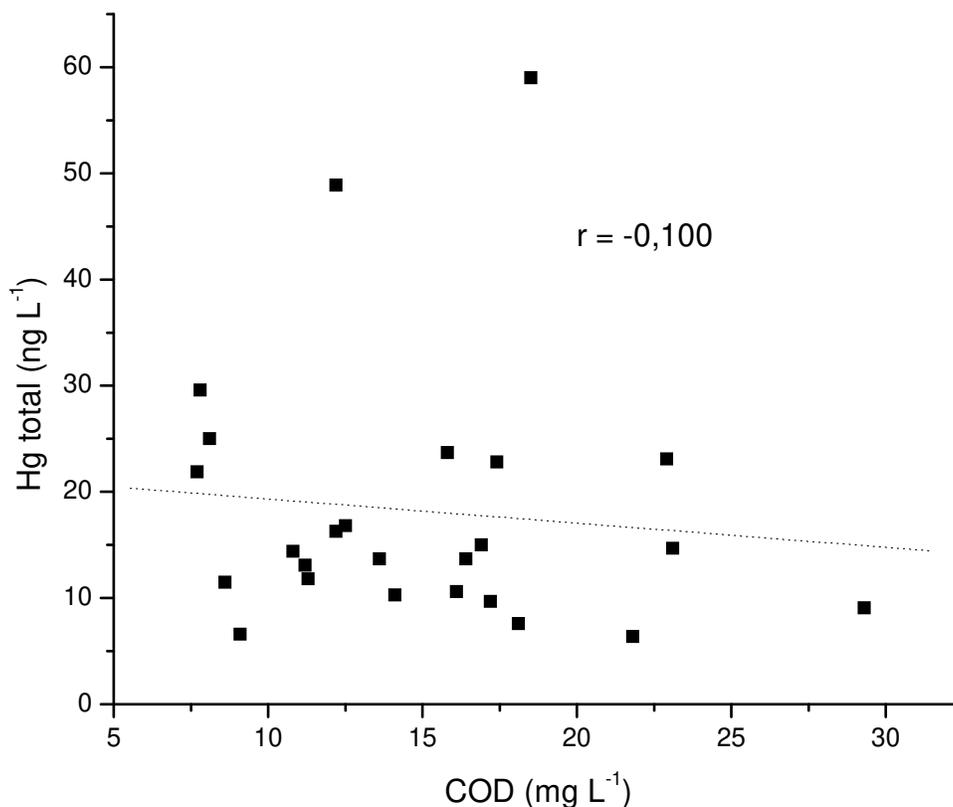


Figura 35: HgT em função de COD – RIO TIETÊ - SALTO – setembro de 2007 a dezembro de 2008.

O HgT encontrado no Rio Tietê parece ser influenciado por outras variáveis que não predominantemente o COD, não apresentando uma relação clara e sistemática com este parâmetro, a exemplo do que acontece com o ponto KRUPP em Campo Limpo Paulista. Tal comportamento pode ser resultado de uma maior complexidade dos lançamentos efetuados no Rio Tietê. No estudo dos parâmetros obtidos no período entre setembro e dezembro de 2007 foi observada uma ligeira correlação positiva ( $r = 0,063$ ), enquanto que nos demais períodos, a correlação se manteve negativa ( $-0,187 \leq r \leq -0,556$ ).

Os pontos KRUPP e RIO TIETÊ – SALTO não apresentaram uma correlação clara entre COD e HgT, talvez por problemas de escala. Como os valores de COD estão em  $\text{mg L}^{-1}$  e os de HgT em  $\text{ng L}^{-1}$ , correlações mais sutis entre elas podem sofrer distorções a ponto de não ficarem evidentes graficamente.

O conjunto dos dados obtidos com respeito às relações entre HgT e COD permite a construção da hipótese de que, em um ambiente praticamente não impactado como é o Ribeirão Piraí, a matéria orgânica se apresenta na forma de moléculas grandes, complexas e estáveis, os ácidos húmicos e fúlvicos, de origem natural e capazes de manter o mercúrio na coluna d'água. Em locais sob forte influência antropogênica, principalmente de origem fabril, como é o caso do Rio Jundiáí no Distrito Industrial de Indaiatuba, além da sua foz na cidade de Salto, a matéria orgânica deve ser mais lábil, com cadeias menores e propriedades redutoras, responsáveis por expulsar o mercúrio da coluna d'água para a atmosfera na forma de  $\text{Hg}^0$ . Tem-se assim, uma evidência de que a matéria orgânica exerce um papel importante e diferenciado, dependendo das características dos aportes a montante do local de coleta.

Dentro do cenário de complexidade em que está inserido o ciclo biogeoquímico do mercúrio, as informações aqui apresentadas ressaltam o papel fundamental não só da MO, mas também e principalmente da sua origem. A MOD pode ser responsável pela manutenção ou não do mercúrio na coluna d'água, influenciando no ciclo global do metal, uma vez que se transferido para a atmosfera, o  $\text{Hg}^0$  terá neste compartimento um tempo de residência médio da ordem de 1 ano e, conseqüentemente, será objeto de um transporte de caráter intercontinental (SCHROEDER, MUNTHE, 1998).

Na Tabela 33, pode-se ver um resumo das relações verificadas entre COD e HgT na bacia do Rio Jundiáí.

Tabela 33: Relações entre COD e HgT obtidas nas águas do Rio Jundiá e Ribeirão Piraí.

Ponto de coleta	Relação HgT x COD	Dinâmica provável do HgT
PIRAÍ	COD ↑, HgT ↑	Complexação com matéria orgânica dissolvida nas águas (ácidos húmicos e fúlvicos)
KRUPP	inconclusiva	-----
DIST. IND.	COD ↑, HgT ↓	Redução química de $Hg^{2+}$ para $Hg^0$ , com consequente transferência para a atmosfera
JUNDIAÍ - SALTO	COD ↑, HgT ↓	Redução química de $Hg^{2+}$ para $Hg^0$ , com consequente transferência para a atmosfera
TIETÊ - SALTO	inconclusiva	-----

Para efeito de caracterização dos corpos d'água, parâmetros como pH, condutividade, turbidez, cor, entre outros, não foram analisados no campo, mas foram determinados pela CETESB e divulgados em seu relatório anual de 2007 (CETESB, 2008), conforme pode ser visto na Tabela 34 e Figuras 36 e 37.

Tabela 34: Monitoramento de parâmetros com caráter ambiental no Ribeirão Pirai e no Rio Jundiáí, no ano de 2007, realizado pela CETESB. Pirai e no Rio Jundiáí, no ano de 2007, realizado pela CETESB.

PONTO	DATA	pH	Parâmetros						
			Cond. $\mu\text{S cm}^{-1}$	DQO $\text{mg L}^{-1}$	DBO $\text{mg L}^{-1}$	NTK $\text{mg L}^{-1}$	OD $\text{mg L}^{-1}$	turbidez UNT	Coli Termo UFC 100 mL
IRIS02900	28/02	6,5	75	< 50	< 2	0,25	6,4	36	$4,9 \cdot 10^3$
Classe 2	16/04	6,5	24	< 50	< 2	0,30	7,2	75	$4,6 \cdot 10^1$
	25/06	6,4	81	< 50	< 2	0,20	8,4	3	$0,7 \cdot 10^1$
	06/08	7,9	78	< 50	< 2	0,10	6,6	13	$1,1 \cdot 10^1$
	15/10	7,1	96	< 50	< 2	0,80	7,0	9	$0,9 \cdot 10^1$
	04/12	6,9	116	< 50	< 2	0,60	6,7	8	$1,4 \cdot 10^1$
	<i>média</i>	<i>6,9</i>	<i>78</i>	<i>50</i>	<i>2</i>	<i>0,38</i>	<i>7,1</i>	<i>24</i>	<i><math>8,3 \cdot 10^2</math></i>
	JUNA02010	26/02	6,8	97	55	3	0,37	6,6	1200
Classe 2	10/04	7,0	86	< 50	< 2	0,40	7,0	62	$7,0 \cdot 10^4$
	11/06	6,2	85	< 50	3	0,06	8,0	17	$7,9 \cdot 10^4$
	14/08	6,8	83	< 50	3	2,00	5,8	13	$2,3 \cdot 10^4$
	17/10	7,8	101	< 50	3	0,20	7,8	12	$> 1,6 \cdot 10^5$
	11/12	6,9	98	< 50	4	< 0,05	6,7	31	$5,4 \cdot 10^4$
	<i>média</i>	<i>6,9</i>	<i>92</i>	<i>51</i>	<i>3</i>	<i>0,51</i>	<i>7,0</i>	<i>223</i>	<i><math>8,0 \cdot 10^4</math></i>
JUNA02020	26/02	6,8	133	56	12	1,18	5,6	1210	$2,2 \cdot 10^5$
Classe 2	10/04	6,9	126	< 50	15	0,90	5,5	61	$7,8 \cdot 10^4$
	11/06	6,1	153	< 50	20	2,00	6,0	37	$1,3 \cdot 10^5$
	14/08	6,5	147	< 50	9	2,80	7,8	15	$7,0 \cdot 10^5$
	17/10	7,0	232	50	23	3,00	2,5	16	$> 1,6 \cdot 10^5$
	11/12	6,9	152	< 50	14	< 0,05	4,6	53	$1,6 \cdot 10^5$
	<i>média</i>	<i>6,7</i>	<i>157</i>	<i>51</i>	<i>16</i>	<i>1,7</i>	<i>5,3</i>	<i>232</i>	<i><math>2,4 \cdot 10^5</math></i>
JUNA04900	26/02	6,9	243	79	20	3,49	3,2	29	$2,3 \cdot 10^5$
Classe 4	10/04	6,9	185	60	21	2,00	1,9	46	$3,3 \cdot 10^4$
	11/06	6,6	307	76	32	1,00	3,0	28	$3,3 \cdot 10^5$
	14/08	6,8	332	53	26	3,40	2,3	28	$1,3 \cdot 10^5$
	17/10	7,1	591	139	55	0,60	0,2	69	$1,3 \cdot 10^6$
	11/12	6,9	314	74	34	< 0,05	1,1	54	$1,3 \cdot 10^6$
	<i>média</i>	<i>6,9</i>	<i>329</i>	<i>80</i>	<i>31</i>	<i>1,8</i>	<i>2,0</i>	<i>42</i>	<i><math>5,5 \cdot 10^5</math></i>
CONAMA	cl. 2	6 - 9	-----	-----	$\leq 5$	-----	$\geq 5$	$\leq 100$	$\leq 1 \cdot 10^3$
	cl. 4	6 - 9	-----	-----	-----	-----	$\geq 2$	-----	-----

*Descrição dos pontos:*

IRIS02900	: Rio Pirai - Na barragem de captação dos municípios de Salto e Indaiatuba
JUNA02010	: Rio Jundiáí - UGRHI 05 - Na captação de Campo Limpo Paulista
JUNA02020	: Rio Jundiáí - UGRHI 05 - Ponte na Av. Aderbal da Costa Madeira, 50m a jusante do lançamento da Krupp (Ind. Siderúrgica).
JUNA04900	: Rio Jundiáí - UGRHI 05 - Na área urbana de Salto. Ponte na Praça Álvaro Guião, próximo à foz com o Rio Tietê

Fonte: CETESB, 2008 - modificado.

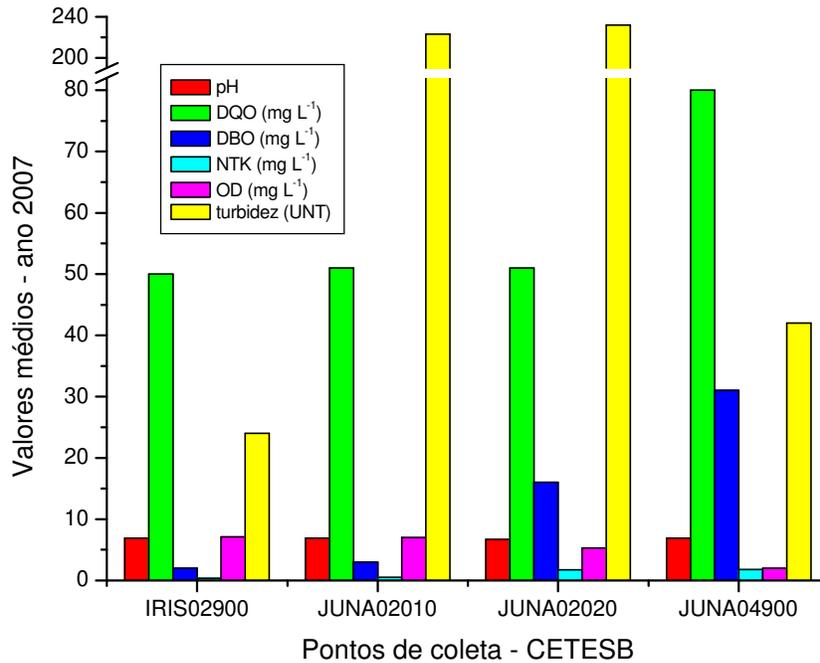


Figura 36: Valores médios de pH, DQO, DBO, NTK, NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub>, OD e turbidez, nas águas do Ribeirão Piraí e Rio Jundiáí, no ano de 2007 (CETESB, 2008 - modificado).

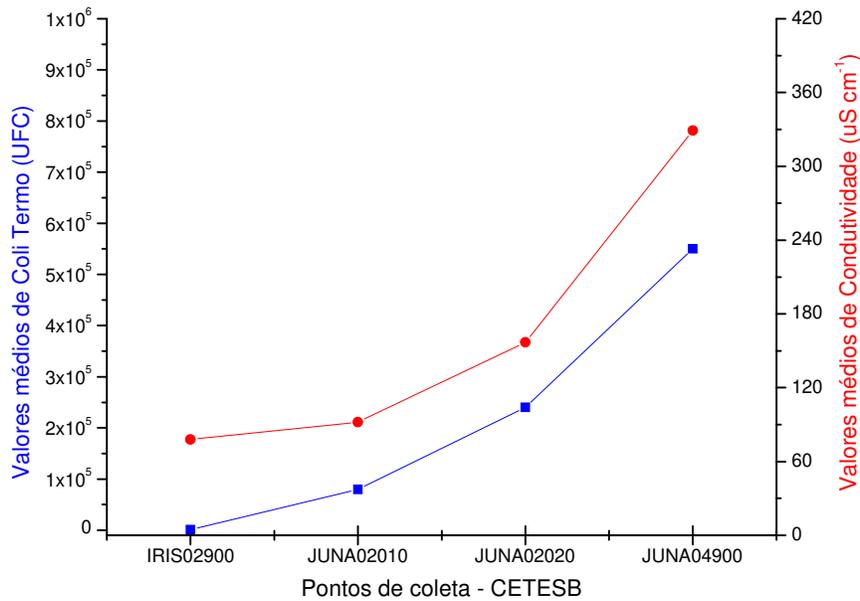


Figura 37: Valores médios de coliformes termotolerantes e condutividade elétrica, nas águas do Ribeirão Piraí e Rio Jundiáí, no ano de 2007 (CETESB, 2008 – modificado).

Admitiu-se como simplificação que, para os valores descritos na Tabela 34 como abaixo ou acima do limite de quantificação das técnicas empregadas, utilizaria-se o valor do próprio limite como válido na composição das médias aritméticas e na construção dos gráficos exibidos nas Figuras 36 e 37.

Observa-se pela Tabela 34 e Figuras 36 e 37 que o parâmetro potencial hidrogeniônico (pH) não varia apreciavelmente em nenhum dos pontos de coleta, seja no Ribeirão Piraí ou no Rio Jundiáí, apresentando valores comumente encontrados na maioria das águas naturais e em acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 2005 (CONAMA, 2005) que prevê valores entre 6,0 e 9,0 tanto para as águas de classe 2 quanto para as de classe 4.

Os valores de turbidez se mostraram maiores no Jundiáí do que no Piraí. Esse parâmetro aponta para o aporte de material particulado das margens, além de indiretamente indicar o potencial de acúmulo de microorganismos. A turbidez média do Ribeirão Piraí atende ao enquadramento da legislação (CONAMA, 2005), o que predominantemente não se verifica no Rio Jundiáí.

A condutividade elétrica, parâmetro que infere salinidade em águas cujo pH é próximo da neutralidade, se apresenta menor no Piraí do que no Jundiáí, o qual apresenta valores crescentes no sentido nascente – foz. Esse parâmetro não é previsto na legislação federal (CONAMA, 2005), mas pode indicar um potencial de autodepuração crescente do manancial ou ainda aportes de materiais mineralizados.

No que diz respeito à carga orgânica, os valores de demanda química de oxigênio (DQO) se apresentam, em sua maior parte, abaixo do limite de quantificação, podendo-se apenas dizer que há uma clara tendência de incremento nos valores ao longo do Rio Jundiáí, atingindo seu ápice na cidade de Salto-SP (foz). Os valores médios da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são baixos no Ribeirão Piraí, atendendo ao seu enquadramento como classe 2. Porém, o Rio Jundiáí apresenta valores crescentes no sentido nascente-foz, normalmente acima do permitido para

mananciais da classe 2. O aumento da DQO e da DBO ao longo do Rio Jundiaí infere um crescente aumento da quantidade de material orgânico em suas águas, uma situação típica de ambientes contaminados por recebimento de efluentes sem tratamento. Como consequência disto, há uma diminuição no teor de oxigênio dissolvido (OD) no Rio Jundiaí, o qual é consumido por processos microbiológicos de degradação desta mesma matéria orgânica. A quantidade de coliformes termotolerantes, crescente ao longo do Jundiaí, é outro fator que vem corroborar nesse sentido. Os coliformes termotolerantes são um claro indicativo de contaminação por efluentes sanitários, já que são de origem fecal. Um aumento da DBO concomitantemente ao da DQO, não se configura em melhoria da biodegradabilidade das águas, apenas demonstra um aumento do aporte de matéria orgânica no rio. Pelo enquadramento postulado pelo órgão ambiental competente (CONAMA, 2005), o Ribeirão Piraí atende à legislação no que diz respeito a DBO, OD e coliformes termotolerantes para mananciais de classe 2, ao passo que o Jundiaí supera em muitas vezes os valores máximos preconizados na legislação. No caso do parâmetro OD, este se coloca no limite da classe 4 em sua foz, sugerindo uma classificação abaixo desta, a pior prevista em lei. Vale lembrar que o parâmetro DQO, apesar de importante na avaliação de corpos d'água, não é abrangido pela Resolução CONAMA.

Com relação ao nitrogênio total de Kjeldahl (NTK), o qual mede as formas quimicamente reduzidas de nitrogênio (amoniacal e orgânico), percebe-se que o Ribeirão Piraí apresenta um valor médio menor do que o Rio Jundiaí. Neste último, o parâmetro NTK apresenta um discreto aumento, de nascente à foz, caracterizando a deterioração do manancial ao longo de seu curso, já que o NTK é um indicador de aporte de efluentes, cuja carga o rio leva mais tempo para assimilar (nitrificação). A legislação federal (CONAMA, 2005) não prevê valores de controle para esse parâmetro.

## 5.6. Análise de sedimento:

### 5.6.1. Dados brutos das análises de sedimento

Os resultados obtidos para as amostras coletadas na campanha de 20/05/08, com relação à perda por evaporação forçada (PEF), perda por ignição (PPI), mercúrio total (HgT), metais extraídos simultaneamente (MES), sulfetos volatilizáveis por ácidos (SVA), bem como os cálculos MES : SVA e MES – SVA estão dispostos na Tabela 35.

Tabela 35: Resultados brutos obtidos nas análises de sedimentos coletados em 20/05/08.

Amostras <sup>a</sup>	Variáveis					Cálculos	
	(PEF) (%)	(PPI) (%)	HgT ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	MES ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	SVA ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	MES SVA	MES-SVA ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )
CLP - perfil 1 - 0-6 cm	28,0	6,3	31	0,204	0,207	0,99	-0,002
CLP - perfil 1 - 6-12 cm	25,9	6,4	38	0,380	0,149	2,55	0,231
CLP - perfil 1 - 12-18 cm	28,1	7,2	41	0,179	0,029	6,09	0,150
CLP - perfil 1 - 18-21 cm	25,8	6,5	35	0,200	0,043	4,62	0,157
CLP - perfil 2 - 0-6 cm	35,6	4,6	15	0,436	0,145	3,00	0,290
CLP - perfil 2 - 6-12 cm	38,2	6,2	23	0,604	0,853	0,71	-0,249
CLP - perfil 2 - 12-18 cm	32,2	4,7	28	0,362	0,318	1,14	0,044
CLP - perfil 2 - 18-24 cm	29,7	3,2	24	0,264	0,610	0,43	-0,347
CLP - perfil 2 - 24-30 cm	24,0	5,0	31	0,438	1,668	0,26	-1,230
CLP - perfil 2 - 30-36 cm	25,3	5,8	28	0,452	0,816	0,55	-0,365
CLP - perfil 2 - 36-42 cm	31,4	7,5	36	0,586	1,468	0,40	-0,883
CLP - perfil 2 - 42-48 cm	30,0	6,6	31	0,571	0,758	0,75	-0,187
FP - perfil 1 - 0-5 cm	27,3	2,4	21	0,613	0,834	0,73	-0,221
FP - perfil 1 - 5-11cm	24,0	1,3	15	0,705	0,729	0,97	-0,024
FP - perfil 1 - 11-17cm	23,0	0,6	14	0,198	0,164	1,21	0,035
FP - perfil 1 - 17-23 cm	23,0	0,6	11	0,173	0,133	1,30	0,040
FP - perfil 1 - 23-29 cm	25,3	2,1	14	0,289	2,628	0,11	-2,339
FP - perfil 2 - 0-2 cm	24,9	2,0	10	0,633	0,595	1,06	0,038
FP - perfil 2 - 2-8 cm	34,2	4,2	27	1,177	1,531	0,77	-0,354
FP - perfil 2 - 8-14 cm	29,1	2,3	42	0,465	0,485	0,96	-0,020
FP - perfil 2 - 14-20 cm	31,4	3,7	42	0,764	0,977	0,78	-0,213
FP - perfil 2 - 20-26 cm	28,5	3,5	37	0,670	0,756	0,89	-0,086
FP - perfil 2 - 26-32 cm	25,3	0,7	21	0,225	0,152	1,48	0,073
FP - perfil 2 - 32-38 cm	21,8	0,6	20	0,266	0,111	2,39	0,155
FP - perfil 2 - 38-44 cm	22,0	1,0	18	0,296	0,280	1,06	0,016

Tabela 35: Resultados brutos obtidos nas análises de sedimentos coletados em 20/05/08 – continuação.

Amostras	Variáveis					Cálculos	
	(PEF) (%)	(PPI) (%)	HgT (mg kg <sup>-1</sup> )	MES (μmol g <sup>-1</sup> )	SVA (μmol g <sup>-1</sup> )	MES SVA	MES-SVA (μmol g <sup>-1</sup> )
FP brejo - perfil 1 - 0-3 cm	50,3	15,8	197	2,238	2,533	0,88	-0,296
FP brejo - perfil 1 - 3-9 cm	46,8	13,8	165	2,688	5,471	0,49	-2,783
FP brejo - perfil 1 - 9-15 cm	46,7	13,5	199	3,460	4,914	0,70	-1,454
FP brejo - perfil 1 - 15-21 cm	50,5	14,3	199	3,180	4,714	0,67	-1,534
FP brejo - perfil 1 - 21-27 cm	45,3	13,5	168	3,389	6,278	0,54	-2,890
FP brejo - perfil 1 - 27-33 cm	48,7	14,3	117	2,647	12,013	0,22	-9,366
FP brejo - perfil 1 - 33-39 cm	46,7	13,4	60	1,026	2,612	0,39	-1,586
FP brejo - perfil 2 - 0-3 cm	48,9	12,5	163	1,861	1,029	1,81	0,832
FP brejo - perfil 2 - 3-9 cm	44,9	13,8	173	2,149	1,402	1,53	0,746
FP brejo - perfil 2 - 9-15 cm	43,6	13,7	155	2,088	2,961	0,70	-0,874
FP brejo - perfil 2 - 15-21 cm	41,8	13,5	83	1,158	3,433	0,34	-2,276
FP brejo - perfil 2 - 21-27 cm	33,6	10,3	39	0,490	4,862	0,10	-4,372

a. CLP = Campo Limpo Paulista, à montante da Thyssenkrupp; FP = Fazenda Pimenta, região impactada por atividade de dragagem; FP brejo = Fazenda Pimenta, região de várzea

Na Tabela 36 estão os resultados das análises de sedimento referentes à campanha de 26/08/08.

Tabela 36: Resultados brutos obtidos nas análises de sedimentos coletados em 26/08/08.

Amostras <sup>a</sup>	Variáveis					Cálculos	
	(PEF) (%)	(PPI) (%)	HgT (mg kg <sup>-1</sup> )	MES (μmol g <sup>-1</sup> )	SVA (μmol g <sup>-1</sup> )	MES SVA	MES-SVA (μmol g <sup>-1</sup> )
Piraí - perfil 1 - 00-06 cm	49,1	11,3	38	1,408	5,063	0,278	-3,655
Piraí - perfil 1 - 06-12 cm	46,4	12,5	59	1,444	3,430	0,421	-1,986
Piraí - perfil 1 - 12-18 cm	40,7	9,3	32	1,174	2,509	0,468	-1,335
Piraí - perfil 1 - 18-24 cm	43,0	11,2	36	1,633	5,637	0,290	-4,004
Piraí - perfil 1 - 24-30 cm	46,7	15,1	60	1,905	5,452	0,349	-3,547
Piraí - perfil 1 - 30-36 cm	46,7	14,9	55	2,275	3,728	0,610	-1,453
Piraí - perfil 1 - 36-42 cm	43,0	13,9	58	1,974	2,370	0,833	-0,396
Piraí - perfil 1 - 42-50 cm	36,1	8,3	39	1,683	1,405	1,198	0,278
Piraí - perfil 2 - 00-06 cm	31,8	6,7	28	1,027	1,476	0,696	-0,449
Piraí - perfil 2 - 06-12cm	36,8	10,4	47	1,987	4,815	0,413	-2,829
Piraí - perfil 2 - 12-18 cm	33,2	6,7	47	1,048	1,150	0,911	-0,102
Piraí - perfil 2 - 18-24 cm	29,3	5,7	30	0,665	0,660	1,009	0,006
Piraí - perfil 2 - 24-30 cm	39,9	9,4	43	1,337	1,730	0,773	-0,393
Piraí - perfil 2 - 30-36 cm	42,6	13,6	33	0,950	1,874	0,507	-0,923
Piraí - perfil 2 - 36-42 cm	36,4	10,1	30	0,775	1,628	0,476	-0,853

Tabela 36: Resultados brutos obtidos nas análises de sedimentos coletados em 26/08/08 - continuação

Amostras	Variáveis					Cálculos	
	(PEF) (%)	(PPI) (%)	HgT (mg kg <sup>-1</sup> )	MES (μmol g <sup>-1</sup> )	SVA (μmol g <sup>-1</sup> )	MES SVA	MES-SVA (μmol g <sup>-1</sup> )
FP brejo - perfil 1 - 00-06 cm	32,1	6,7	20	0,444	1,233	0,360	-0,789
FP brejo - perfil 1 - 06-12 cm	22,7	5,4	25	0,605	2,090	0,290	-1,485
FP brejo - perfil 1 - 12-18 cm	25,5	7,9	33	0,909	2,339	0,388	-1,431
FP brejo - perfil 1 - 18-24 cm	30,3	11,5	16	1,033	1,571	0,658	-0,538
FP brejo - perfil 2 - 00-06 cm	33,1	11,5	73	1,124	1,030	1,092	0,095
FP brejo - perfil 2 - 06-12 cm	29,3	8,0	52	0,901	0,711	1,266	0,189
FP brejo - perfil 2 - 12-18 cm	27,1	9,1	61	0,824	1,225	0,672	-0,401
FP brejo - perfil 2 - 18-20,5 cm	31,8	13,6	61	1,217	0,839	1,450	0,378
FP - perfil 1 - 00-06 cm	25,6	2,5	32	0,534	0,995	0,536	-0,462
FP - perfil 1 - 06-12 cm	36,1	5,4	82	1,530	1,991	0,768	-0,461
FP - perfil 1 - 12-18 cm	32,7	6,1	63	0,711	1,574	0,452	-0,863
FP - perfil 1 - 18-24 cm	38,7	8,0	55	1,915	3,698	0,518	-1,783
FP - perfil 1 - 24-30 cm	29,5	4,2	43	1,008	1,768	0,570	-0,759
FP - perfil 1 - 30-36 cm	35,2	7,3	59	1,579	3,686	0,428	-2,107
FP - perfil 1 - 36-42 cm	30,1	4,1	31	0,941	2,300	0,409	-1,359
FP - perfil 2 - 00-06 cm	40,3	7,3	62	1,719	10,403	0,165	-8,684
FP - perfil 2 - 06-12 cm	42,0	11,2	48	2,885	6,175	0,467	-3,291
FP - perfil 2 - 12-18 cm	35,2	7,1	61	1,565	3,024	0,518	-1,458
FP - perfil 2 - 18-24 cm	24,7	2,3	74	0,442	1,254	0,352	-0,812
FP - perfil 2 - 24-30 cm	28,0	3,2	17	0,728	1,905	0,382	-1,177
FP - perfil 2 - 30-36 cm	26,9	3,2	22	0,719	2,077	0,346	-1,357
FP - perfil 2 - 36-40 cm	22,3	0,9	14	0,238	0,415	0,574	-0,177
Salto - perfil 1 - 00-06 cm	40,6	12,0	129	2,697	8,834	0,305	-6,137
Salto - perfil 1 - 06-12 cm	40,3	12,8	119	2,684	9,214	0,291	-6,529
Salto - perfil 1 - 12-18 cm	42,6	14,6	95	3,171	9,065	0,350	-5,895
Salto - perfil 1 - 18-24 cm	38,2	12,0	130	2,550	4,103	0,622	-1,553
Salto - perfil 2 - 00-06 cm	53,4	11,2	86	3,884	6,323	0,614	-2,439
Salto - perfil 2 - 06-12 cm	59,0	15,8	136	4,921	7,189	0,685	-2,268
Salto - perfil 2 - 12-18 cm	61,6	13,5	118	4,068	7,672	0,530	-3,604
Salto - perfil 2 - 18-24 cm	38,7	8,5	117	2,438	6,223	0,392	-3,785
Salto - perfil 2 - 24-30 cm	50,7	21,8	161	3,332	21,448	0,155	-18,116
CLP - perfil 1 - 00-06 cm	20,2	5,0	31	0,174	0,012	13,962	0,162
CLP - perfil 1 - 06-12 cm	20,6	5,3	4	0,221	0,017	12,828	0,204
CLP - perfil 1 - 12-18 cm	22,9	6,0	20	0,225	0,010	21,865	0,215
CLP - perfil 1 - 18-25 cm	21,7	6,5	41	0,185	0,024	7,691	0,161
CLP - perfil 2 - 00-06 cm	25,0	5,2	24	0,600	0,428	1,401	0,172
CLP - perfil 2 - 06-12 cm	26,5	5,9	25	0,610	0,301	2,030	0,310
CLP - perfil 2 - 12-18 cm	25,4	6,0	78	0,668	0,276	2,423	0,392
CLP - perfil 2 - 18-21 cm	24,2	5,5	35	0,653	0,312	2,092	0,341

a. CLP = Campo Limpo Paulista, à montante da Thyssenkrupp; FP = Fazenda Pimenta, região impactada por atividade de dragagem; FP brejo = Fazenda Pimenta, região de várzea.

No Apêndice IV, podem ser visualizados os resultados obtidos no procedimento dos MES, individualmente para cada metal. Via de regra, as concentrações obtidas para cádmio estiveram abaixo do limite de quantificação em todas as amostras analisadas. Além disso, apenas como referência, são apresentadas as concentrações de cromo, obtidas pelo procedimento de MES, apesar deste metal não entrar no cálculo da  $\Sigma_{MES}$ .

Na coleta de 20/05/08 nota-se que, dos cinco metais estudados, o zinco é o que predomina em todas as amostras, seguido pelo cobre e pelo chumbo, sendo que os teores de níquel são comparativamente mais baixos. Com relação ao cromo, este é o metal mais abundante dos pontos CLP mas as maiores concentrações são encontradas nos pontos FP-brejo. Como o fato de se encontrar SVA nas amostras indica um ambiente anaeróbio, infere-se que o cromo presente esteja na forma trivalente, a qual não apresenta toxicidade comprovada.

Para efeito de comparação dos resultados obtidos neste trabalho com o preconizado na Resolução CONAMA nº 344 (CONAMA, 2004), deve-se ter em mente que o procedimento de abertura de amostra utilizado para MES é mais brando (HCl a frio) do que o recomendado pelo CONAMA para metais potencialmente biodisponíveis (HNO<sub>3</sub> com aquecimento por microondas). No presente trabalho realizou-se estudo comparativo entre as aberturas para MES e para metais em geral, preconizada por APHA, AWWA, WEF (1998), a qual utiliza HNO<sub>3</sub> a quente, o que se aproxima da recomendação da legislação.

Verificou-se que, para o metal zinco, os valores obtidos pela abertura de MES se apresentam sistematicamente menores do que aqueles obtidos pela outra abertura. Como na região de FP-brejo, mesmo com um procedimento de abertura de amostra mais brando, pôde-se observar que o zinco apresentou alguns valores entre os níveis 1 e 2 da legislação (situação de possível toxicidade à biota), atenção especial deveria ser dada a esse local. O mesmo pode ser observado com relação ao metal cromo.

Na coleta de 26/08/08, observou-se novamente um predomínio do zinco sobre todos os demais metais, em todas as amostras, sendo que as maiores concentrações foram obtidas no ponto SALTO, com valores intermediários entre os níveis 1 e 2, previstos na legislação federal (CONAMA, 2004), o mesmo sendo observado para cromo e cobre. Essa ordem decrescente de concentração de metais, zinco > cromo > cobre, foi observada em todos os perfis de todos os pontos desta coleta.

Chama a atenção os altos valores de zinco observados no Ribeirão Pirai (PIRAÍ), indicando que este manancial, apesar de muito menos impactado do que o Rio Jundiá, já começa a apresentar indício de contaminação por efluentes não tratados.

### *5.6.2. Variação dos parâmetros com a profundidade*

O Apêndice V traz as variações nos valores dos parâmetros MES, SVA, PPI, e HgT para todos os testemunhos de sedimento estudados, de acordo com a profundidade.

O que se verificou foi que, para os ambientes lóticos (rios) estudados, não se observou uma clara correlação entre a profundidade da amostra e a variação nos valores dos parâmetros avaliados, como é possível de se ver em estudos de ambientes lênticos (lagos) ou límnicos (represamentos). Esse comportamento pode ser explicado pelo alto grau de degradação ambiental ao qual esses locais foram submetidos.

Na campanha de 26/08/08, via de regra, a tendência dos valores dos parâmetros em relação à profundidade do sedimento, também não apresentou um padrão de variação, embora algumas relações possam ser melhor observadas do que na coleta anterior. Em CLP-01 observa-se um acréscimo sistemático de PPI. Em CLP-02, enquanto SVA diminui, MES aumenta com a profundidade. Nas amostras FP-BREJO-01 e FP-BREJO-02, observou-se que o MES apresenta comportamento igual

ao PPI, sugerindo que os metais se apresentam organicamente ligados nestas matrizes, salientando a importância não só do SVA como complexante no ambiente. Em FP-01, a característica é variação aleatória em todos os parâmetros. Em FP-02, é possível identificar novamente uma forte relação entre MES e PPI em função da profundidade, sendo que todos os parâmetros têm seus valores decrescidos em função desta. No ponto PIRÁÍ-01 observa-se um comportamento sigmoidal do parâmetro SVA, bastante randômico, enquanto que em PIRÁÍ-02 nota-se um aumento da PPI com a profundidade. Em SALTO-01 observa-se algo interessante: o comportamento de PPI é exatamente oposto ao de HgT, sendo que o aumento do primeiro implica no decréscimo do segundo, sugerindo que a matéria orgânica deve apresentar algum mecanismo de transferência do HgT do sedimento; nesse testemunho, SVA diminui com a profundidade. Em SALTO-02, SVA aumenta com a profundidade, em contrapartida à diminuição de MES, PPI e HgT, sugerindo que, quando o SVA diminui com a profundidade (SALTO-01), a matéria orgânica tem um papel importante na regulação do HgT, mas quando o SVA aumenta com a profundidade (SALTO-02), esta é a fase mais importante, nesta região do Rio Jundiáí.

Como os comportamentos dos parâmetros são sujeitos a variações mesmo dentro de testemunhos extraídos dos mesmos locais, desse modo é extremamente difícil traçar correlações conclusivas entre eles. No entanto, existe uma alteração na magnitude dos valores com a profundidade, que parece não seguir um padrão único, de acordo com os parâmetros aqui analisados.

As variações observadas nos testemunhos amostrados são, fundamentalmente, um reflexo da diversidade natural da qualidade dos sedimentos, tanto em termos verticais quanto longitudinais, potencializada pelo fato de que os ambientes estudados foram grandemente alterados por atividades antrópicas. Assim sendo, qualquer comentário acerca dos dados referentes à profundidade se torna bastante discutível, já que a integridade dos testemunhos não está preservada, como se verifica em ambientes não impactados.

Nas Tabelas 37 e 38 são apresentados os valores médios de cada parâmetro estudado, obtidos para cada testemunho.

Tabela 37: Valores mínimos, máximos, médios e desvios padrão dos parâmetros estudados na coleta de 20/05/08.

Parâmetro	Estatística	Testemunhos					
		CLP-01	CLP-02	FP-01	FP-02	FP-brejo-01	FP-brejo-02
PPI (%)	V.min.	6,3	3,2	0,6	0,6	13,4	10,3
	V.máx.	7,2	7,5	2,4	4,2	15,8	13,8
	V.médio	6,6	5,4	1,4	2,3	14,1	12,8
	DP	0,4	1,3	0,8	1,4	0,84	1,5
	DPR (%)	6	25	60	62	6	11
Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	V.min.	31	15	11	10	60	39
	V.máx.	41	36	21	42	199	173
	V.médio	36	27	15	27	158	123
	DP	5	6	4	12	52	59
	DPR (%)	13	24	25	45	33	48
MSE ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	V.min.	0,18	0,26	0,17	0,22	1,03	0,49
	V.máx.	0,38	0,60	0,71	1,18	3,46	2,15
	V.médio	0,24	0,46	0,40	0,56	2,66	1,55
	DP	0,09	0,12	0,25	0,32	0,85	0,71
	DPR (%)	39	26	62	57	32	46
SVA ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	V.min.	0,03	0,15	0,13	0,11	2,53	1,03
	V.máx.	0,21	1,67	2,63	1,53	12,01	4,86
	V.médio	0,11	0,83	0,90	0,61	5,51	2,74
	DP	0,09	0,52	1,02	0,48	3,19	1,56
	DPR (%)	80	63	113	78	58	57

Tabela 38: Valores mínimos, máximos, médios e desvios padrão dos parâmetros estudados na coleta de 26/08/08.

Parâmetro	Estatística	Testemunhos									
		PIRAÍ-01	PIRAÍ-02	FP-brejo-01	FP-brejo-02	FP-01	FP-02	SALTO-01	SALTO-02	CLP-01	CLP-02
PPI (%)	V.min.	8,3	5,7	5,4	8,0	2,5	0,9	12,0	8,5	5,0	5,2
	V.máx.	15,1	13,6	11,5	13,6	8,0	11,2	14,6	21,8	6,5	6,0
	V.médio	12,1	8,9	7,9	10,5	5,4	5,0	12,8	14,2	5,7	5,7
	DP	2,5	2,8	2,6	2,5	1,9	3,6	1,2	5,0	0,7	0,3
	DPR (%)	21	31	33	24	36	72	9	36	12	6
Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	V.min.	32	28	16	52	31	14	95	86	4	24
	V.máx.	60	47	33	73	82	74	130	161	41	78
	V.médio	47	37	23	62	52	42	118	124	24	40
	DP	12	9	8	9	18	25	17	28	16	25
	DPR (%)	26	23	32	14	35	58	14	22	66	63
MSE ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	V.min.	1,17	0,67	0,44	0,82	0,53	0,24	2,68	2,44	0,17	0,60
	V.máx.	2,28	1,99	1,03	1,22	1,92	2,88	3,17	4,92	0,23	0,67
	V.médio	1,69	1,11	0,75	1,02	1,17	1,19	2,78	3,73	0,20	0,63
	DP	0,35	0,44	0,27	0,18	0,51	0,93	0,27	0,92	0,03	0,03
	DPR (%)	21	40	36	18	43	78	10	25	13	5
SVA ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	V.min.	1,41	0,66	1,23	0,71	1,00	0,41	4,10	6,22	0,01	0,28
	V.máx.	5,64	4,82	2,34	1,22	3,70	10,40	9,21	21,45	0,02	0,43
	V.médio	3,70	1,90	1,81	0,95	2,29	3,61	7,80	9,77	0,02	0,33
	DP	1,57	1,35	0,50	0,22	1,04	3,51	2,47	6,56	0,01	0,07
	DPR (%)	42	71	28	24	45	97	32	67	38	21

Na coleta de 20/05/08, é possível notar que os valores médios de HgT, MES e SVA não variam significativamente entre os pontos CLP e FP. O parâmetro PPI se apresenta bem maior em CLP comparativamente a FP. O ponto FP-brejo é o que apresenta os maiores valores médios em todos os parâmetros estudados. No que diz respeito à legislação federal (CONAMA, 2004) todos os testemunhos estão com concentrações médias abaixo do nível 1 para mercúrio ( $0,17 \text{ mg kg}^{-1}$ ), com destaque para o FP-brejo-01, com um valor médio próximo a essa marca ( $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e valor máximo acima desta ( $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Dos testemunhos coletados em 26/08/08, destacam-se os de SALTO, com os maiores valores em todos os parâmetros estudados. A região PIRAÍ destaca-se pela grande quantidade de PPI, a qual é relacionada freqüentemente com o teor de matéria orgânica. As concentrações de HgT em SALTO apresentam valores médios de 118 e 124  $\text{mg kg}^{-1}$  e máximos de 130 e 161  $\text{mg kg}^{-1}$  respectivamente, todos abaixo do preconizado como nível 1 pela Resolução nº 344 do CONAMA (CONAMA, 2004).

### 5.6.3. Análise quimiométrica dos sedimentos

Devido à complexidade dos dados apresentados nas análises de sedimento, optou-se por aplicar uma técnica quimiométrica, a análise de componentes principais (PCA), como ferramenta auxiliar no entendimento do panorama ambiental que foi encontrado no campo.

Criou-se uma sistemática de identificação das amostras nos gráficos quimiométricos. As letras são códigos que se relacionam com as amostras de sedimentos: “PQ” corresponde às amostras de sedimento FP, “GR” às amostras FP-brejo, “S” às amostras de Salto; as amostras provenientes dos pontos PIRAÍ apresentam códigos idênticos e Campo Limpo Paulista é simbolizado por CL ou CLP. Além disso, dois números foram acrescentados às letras, sendo que o primeiro corresponde ao número do testemunho (1 ou 2) e o segundo corresponde à faixa de profundidade da

alíquota analisada. Por exemplo, um ponto identificado como “GR 24”, corresponde a amostra FP-brejo, perfil 2, 4ª faixa de profundidade, ou seja, 15 a 21 cm.

### 5.6.3.1. Amostras coletadas em 20-05-2008

Para o conjunto de dados das amostras coletadas em 20-05-2008, foram construídas cinco PCA, a saber:

- a) PCA nº 1, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 4 componentes principais (PC), sem se excluir nenhuma amostra;
- b) PCA nº 2, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 4 componentes principais (PC), excluindo-se a amostra denominada GR16 (FP-brejo – perfil 1 – 27 a 33 cm);
- c) PCA nº 3, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 3 componentes principais (PC), sem se excluir nenhuma amostra;
- d) PCA nº 4, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 3 componentes principais (PC), excluindo-se a amostra denominada GR16 (FP-brejo – perfil 1 – 27 a 33 cm);
- e) PCA nº 5, usando-se as cinco variáveis PPI, HgT, MES, SVA e RAZÃO MES/SVA, redistribuídas em 4 componentes principais (PC), sem se excluir nenhuma amostra;

Em todas as PCA, utilizou-se um pré-processamento dos dados, chamado de auto-escalamento. O auto-escalamento é utilizado em quimiometria para comparar variáveis cujas unidades de medida são diferentes, equilibrando-se assim a sua importância no conjunto.

Classificaram-se os testemunhos de sedimento individualmente, atribuindo-lhes uma cor específica nos gráficos quimiométricos.

Apesar da visualização dos grupos ser facilitada quando da introdução da variável RAZÃO MES/SVA, essa se mostrou redundante e desnecessária, já que não contribuiu

com novas informações a respeito dos dados. Como não foram perceptíveis diferenças importantes entre todas as PCA realizadas, adotou-se a PCA nº 3 como ferramenta na discussão e contextualização dos resultados encontrados nos sedimentos amostrados.

O uso de três componentes principais, para redistribuir os dados referentes a todas as amostras de 20-05-08, conseguiu explicar mais de 99 % da informação, como pode ser visto na Tabela 39.

Tabela 39: Potencial de recobrimento da informação para cada componente principal, relativamente ao conjunto de amostras de 20-05-08.

PC	Variância	Percentual	Acumulado
1	119,429619	82,937225	82,937225
2	16,295408	11,316255	94,253479
3	7,295118	5,066054	<b>99,319534</b>

Os novos valores das variáveis (“scores”), agora auto-escalados, podem ser vistos nas Figuras de 38 a 40, onde gráficos de correlação entre as três componentes, aos pares, foram construídos.

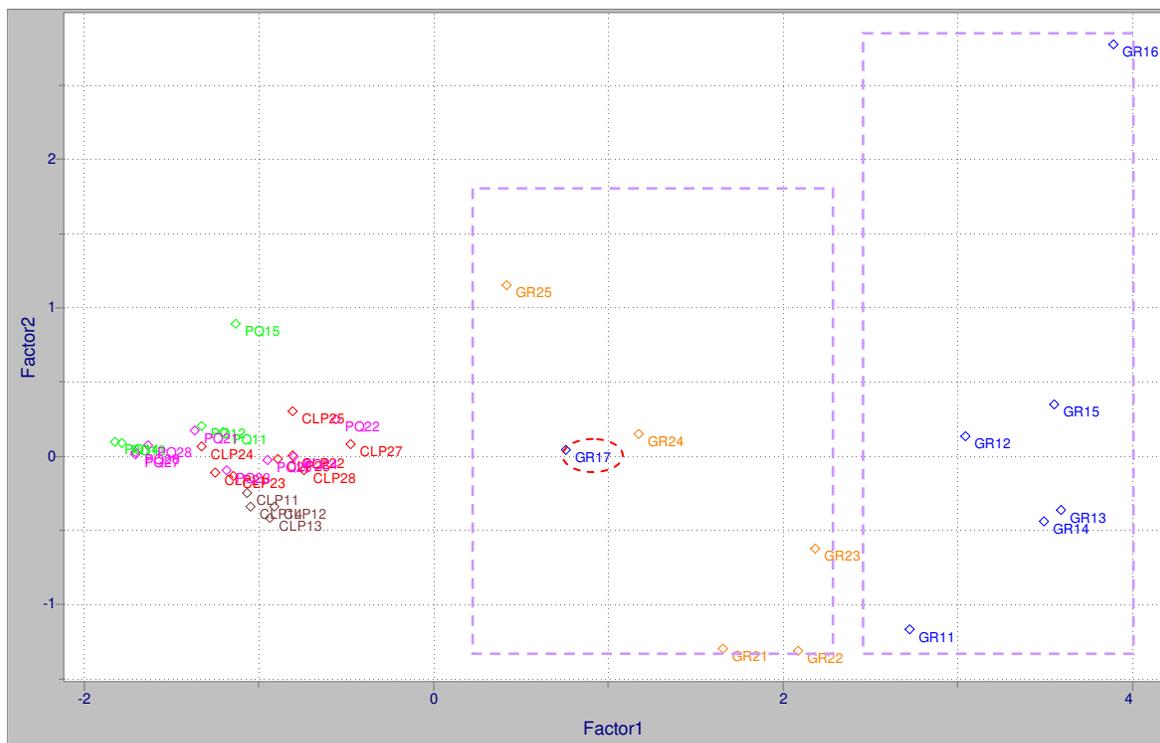


Figura 38: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 2.

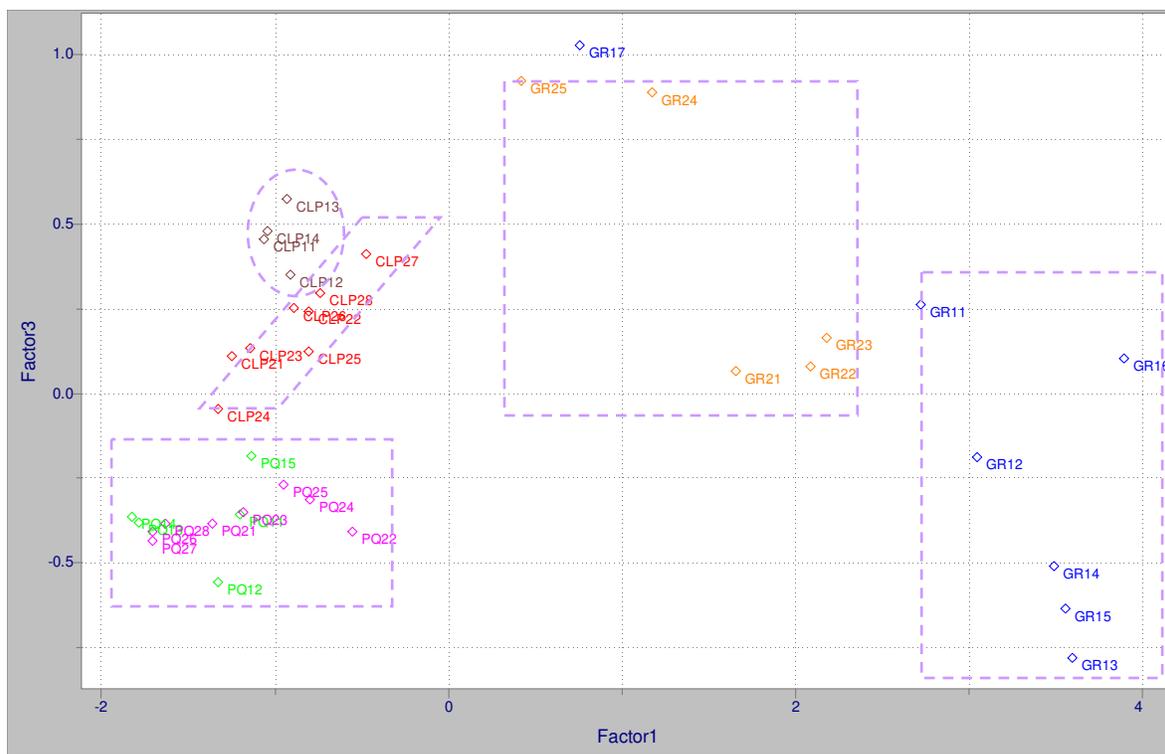


Figura 39: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 3.

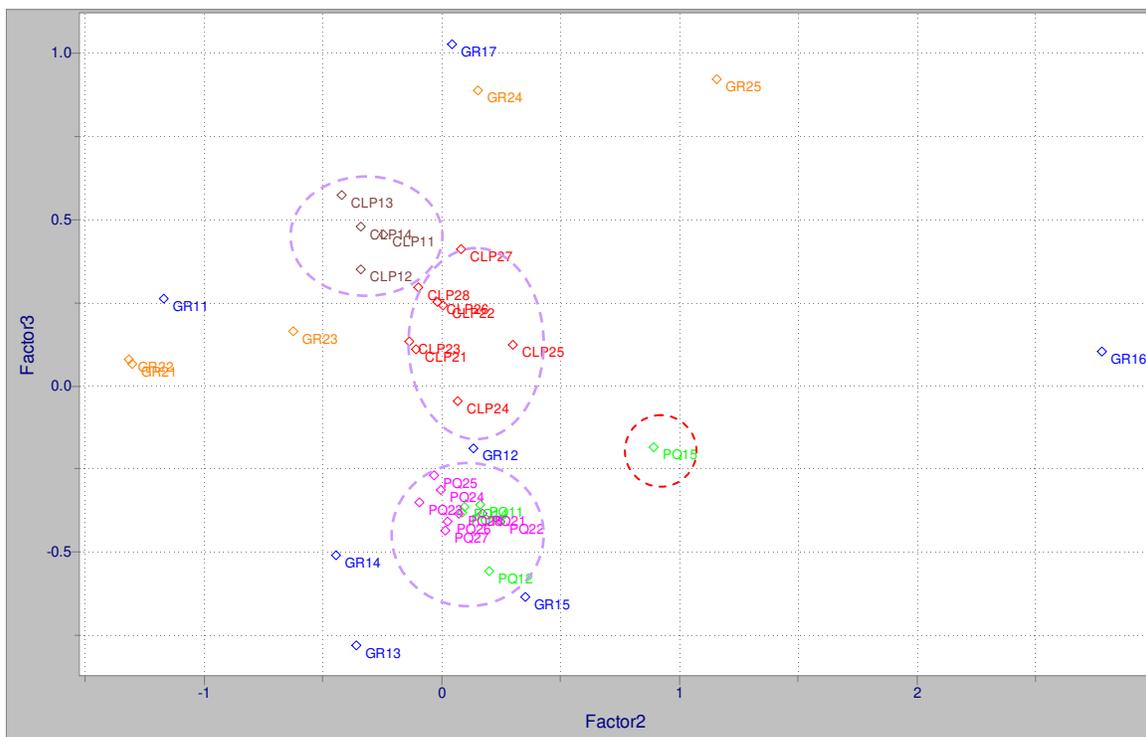


Figura 40: Valores (“scores”) entre as componentes principais 2 e 3.

Na Figura 38, podem ser identificados dois agrupamentos, constituídos pelas amostras identificadas como GR1n e GR2n, sendo que o ponto GR17 acabou se identificando mais com o conjunto GR2n, e não com o GR1n. Na Figura 39, é possível identificar cinco agrupamentos, GR1n, GR2n, CLP1n, CLP2n e PQ (PQ1n + PQ2n). A amostra GR17 mostra mais afinidade com GR2n do que com GR1n, ficando fora deste último. Na Figura 40, três grupos podem ser distinguidos, CLP1n, CLP2n e PQ (1 + 2), ficando a amostra PQ15 de fora.

As influências ou pesos (“loading”) de cada variável original sobre as componentes principais, podem ser visualizados nas Figuras de 41 a 43.

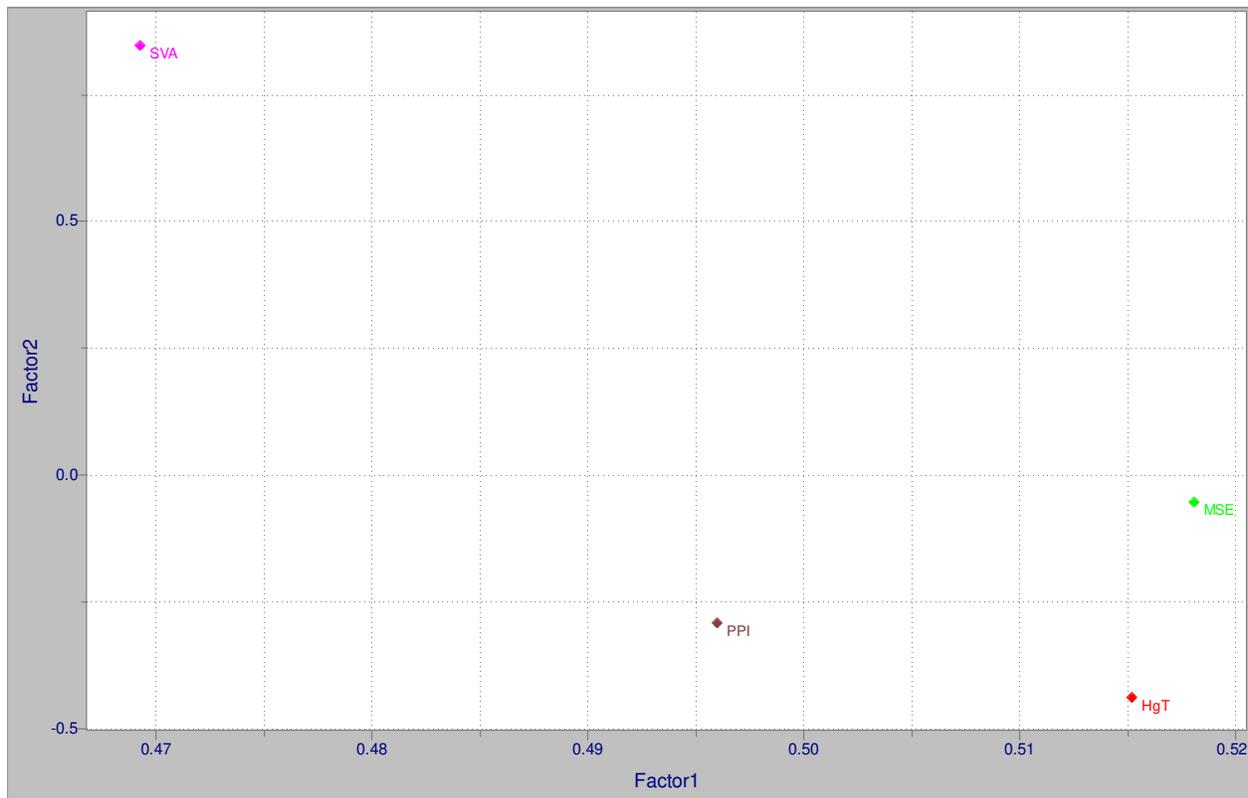


Figura 41: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 2.

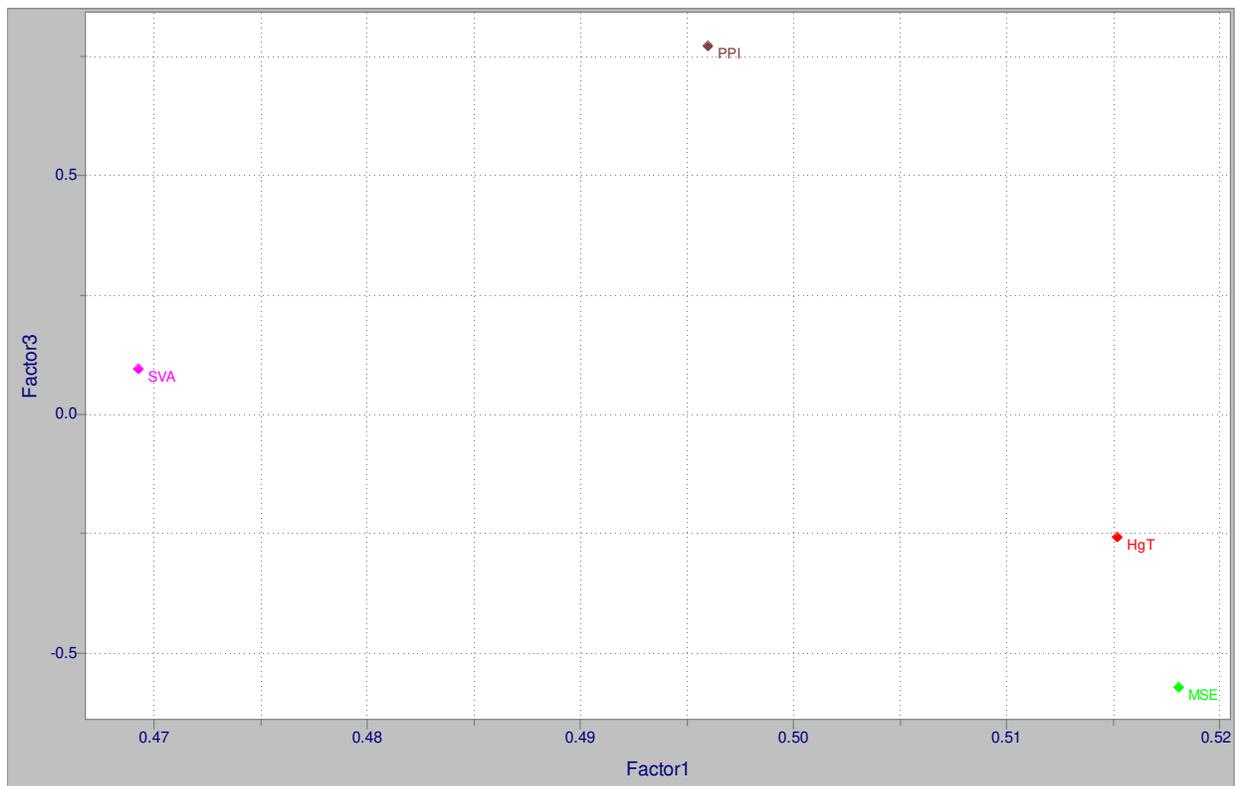


Figura 42: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 3.

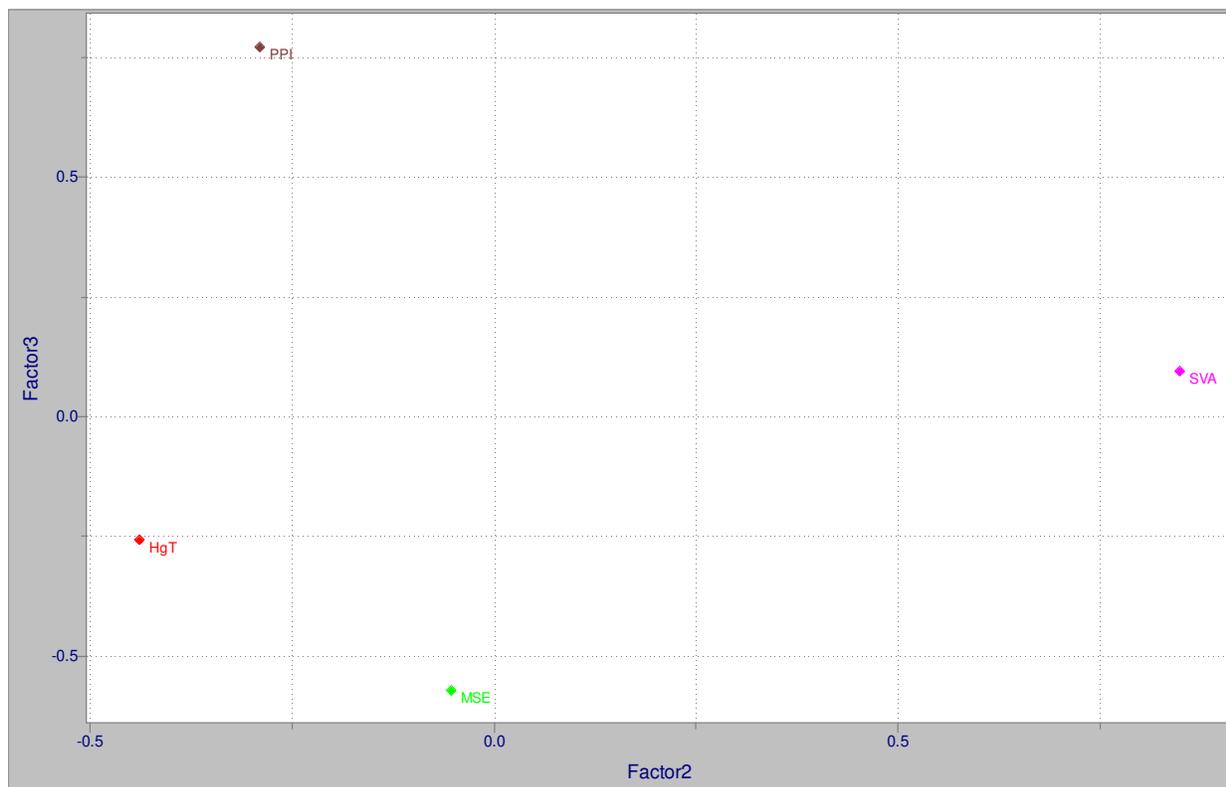


Figura 43: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 2 e 3.

As contribuições das variáveis originais sobre as PC se figuram significativas quando estas se posicionam o mais longe possível do valor 0,0 (zero), como pode ser melhor entendido observando-se os dados da Tabela 40.

Tabela 40: Contribuição das variáveis originais (“loadings”) sobre a formação das componentes principais, nas amostras de 20-05-08.

PC	Alta contribuição	Baixa contribuição
1	MES, HgT, PPI, SVA	-
2	SVA, HgT	MES
3	MES, PPI	SVA

Com base nos dados apresentados, pode-se sugerir que:

- a) Em um mesmo local de coleta, pequenas diferenças permitiram a identificação de cada um dos dois testemunhos colhidos, na maioria dos casos;

b) Não houve diferenças significativas na informação, quando se comparam as PCA de  $n^{\circ}$  1 a  $n^{\circ}$  4, o que demonstra redundância e permite o uso de apenas três componentes principais, explicando mais de 99 % dos dados;

c) De acordo com a Tabela 41, vários agrupamentos puderam ser claramente definidos.

Tabela 41: Características dos agrupamentos identificados pela PCA  $n^{\circ}$  3, construída a partir do conjunto de dados de 20-05-08.

Grupo	Características
GR1n	Distinguível pelas variáveis MES, HgT, PPI e, em menor extensão, SVA (PC1). Conforme as amostras vão se tornando mais profundas, as variáveis MES e PPI vão se tornando mais importantes (PC3).
GR2n	Distinguível pelas variáveis MES, HgT, PPI e, em menor extensão, SVA (PC1), mas menos pronunciado do que ocorre com GR2n. Conforme as amostras vão ganhando profundidade, as variáveis MES e PPI vão se tornando mais importantes (PC3).
CLP1n	Brandamente influenciado por MES e PPI (PC3), mais do que CLP2n. Não sofre influência significativa de SVA ou HgT (PC2)
CLP2n	Comportamento análogo a CLP1n, mas menos influenciado por MES e PPI (PC3).
PQ(1+2)	Brandamente influenciado pelas variáveis MES e PPI (PC3). Não influenciado por SVA e HgT (PC2).

d) Diferenças entre os testemunhos provenientes de um mesmo ponto de coleta foram pequenas. Variações de campo são esperadas para amostras ambientais, mesmo aquelas tiradas de um mesmo ponto e no mesmo momento.

e) Comparação entre a PCA e as informações de campo:

As amostras GR (FP-brejo) eram provenientes de uma região pantanosa às margens do Rio Jundiaí, local tipicamente característico por concentrar metais. Essa

comprovação foi obtida quando a PCA mostrou que tais amostras se distinguem das demais pela componente principal PC1, a qual é influenciada por todas as variáveis, todas posicionadas na área positiva da PC. Uma análise dos dados brutos permitiu verificar que a região GR apresenta os mais altos valores de todas as variáveis. A região PQ (FP), igualmente às margens do Rio Jundiáí, apresentou valores muito menores em todas as variáveis, bem diferente da região GR (FP-brejo). As características de campo confirmaram essa constatação, já que o aspecto visual das amostras provenientes de PQ era bem mais arenoso, de coloração clara e com granulometria maior, quando comparado às amostras de GR, que eram escuras e bastante argilosas, geralmente mais ricas em sulfetos e matéria orgânica, podendo assim complexar mais metais. As amostras CLP e PQ puderam ser distinguidas pela componente principal PC3, que sofre forte influência de PPI e MES. Uma análise dos dados brutos mostrou que CLP apresentou valores de PPI superiores aos encontrados em PQ. Com relação ao MES, não foi possível visualizar facilmente uma distinção entre esses dois grupos de amostras.

f) Introdução da variável RAZÃO MES/SVA:

Apesar de a visualização dos grupos ser facilitada quando da introdução da variável RAZÃO MES/SVA, essa se mostrou redundante e desnecessária, já que não contribuiu com novas informações a respeito dos dados.

g) Amostras anômalas – distância de Mahalanobis: o critério para se classificar uma amostra como anômala se baseia na distância entre ela e o restante do conjunto de dados. O cálculo da distância Euclidiana, que é a medida geométrica em três dimensões espaciais, se mostra bastante sensível às escalas dos dados, já que geometricamente as distâncias são medidas como se todas as variáveis tivessem unidades iguais, o que freqüentemente não ocorre na prática. A distância de Mahalanobis leva em conta a covariância entre as variáveis nas distâncias calculadas, eliminando o problema da diversidade de unidades e escalas, crítico no cálculo euclidiano, usando um modelo mais radial do que linear. Amostras que apresentam



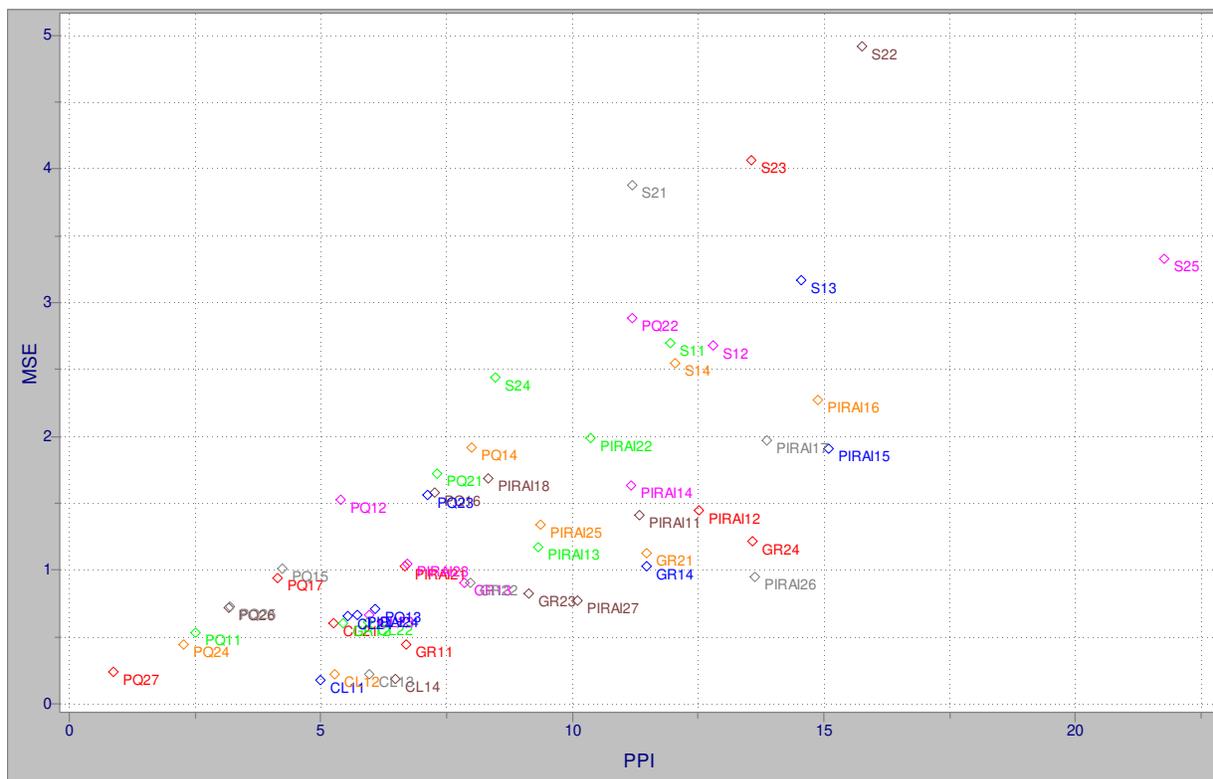


Figura 45: Correlação entre os dados brutos das variáveis MES e PPI.

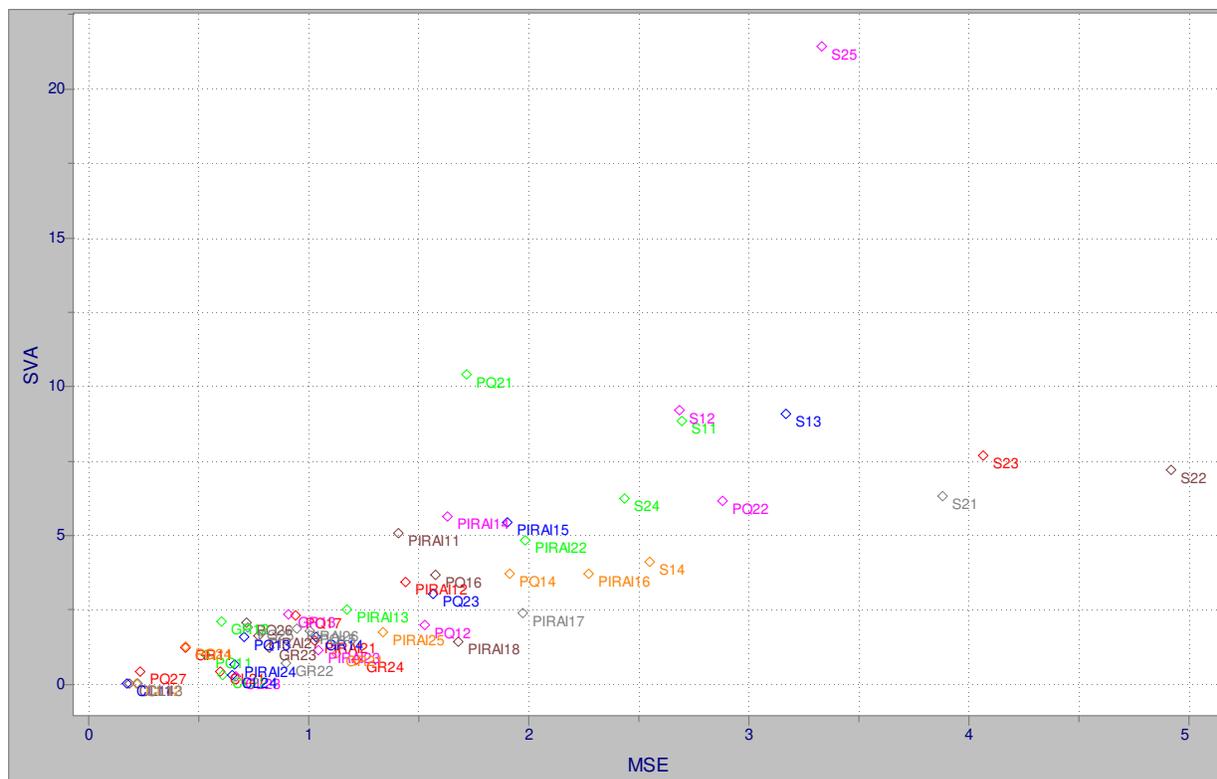


Figura 46: Correlação entre os dados brutos das variáveis SVA e MES.

Um olhar sobre as Figuras 45 e 46 e sobre a Tabela 36 com os dados brutos das variáveis MES, HgT, PPI e SVA, sugere que quando a fase metal se torna mais importante (MES + HgT), a fase ligante também aparece mais (PPI + SVA). Como a biodisponibilidade dos metais é freqüentemente governada por matéria orgânica e sulfetos nos sedimentos, pode-se inferir que as amostras deste conjunto apresentam baixa toxicidade com relação a metais. Essa relação só não é seguida nas amostras de Campo Limpo Paulista (CLP).

As seguintes PCA foram construídas, para os dados das amostras coletadas em 26-08-08:

- a) PCA nº 1, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 4 componentes principais (PC), sem se excluir nenhuma amostra;
- b) PCA nº 2, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 4 componentes principais (PC), excluindo-se a amostra denominada S25 (Salto – perfil 2 – 24 a 30 cm);
- c) PCA nº 3, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 3 componentes principais (PC), sem se excluir nenhuma amostra;
- d) PCA nº 4, usando-se as quatro variáveis PPI, HgT, MES e SVA, redistribuídas em 3 componentes principais (PC), excluindo-se a amostra denominada S25 (Salto – perfil 2 – 24 a 30 cm);
- e) PCA nº 5, usando-se as cinco variáveis PPI, HgT, MES, SVA e RAZÃO MES/SVA, redistribuídas em 4 componentes principais (PC), sem se excluir nenhuma amostra;

Para este conjunto de amostras, a introdução da variável RAZÃO MES/SVA teve uma importância evidente. A amostra S25 é tipicamente uma anomalia, mas a sua exclusão representou tão pouca melhoria na visualização dos dados que a sua presença foi mantida. Assim sendo, a PCA escolhida foi a de nº 5, a qual abrangeu mais de 96 % da informação contida nas variáveis MES, SVA, PPI, HgT e RAZÃO MES:SVA, redistribuída em 4 componentes principais conforme pode ser visto na Tabela 42.

Tabela 42: Potencial de recobrimento da informação para cada componente principal, relativamente ao conjunto de amostras de 26-08-08.

PC	Variância	Percentual	Acumulado
1	173,470123	65,460426	65,460426
2	46,039524	17,373405	82,833832
3	20,871918	7,876195	90,710030
4	14,750256	5,566134	<b>96,276161</b>

Os valores (“scores”), podem ser vistos nas Figuras de 47 a 52.

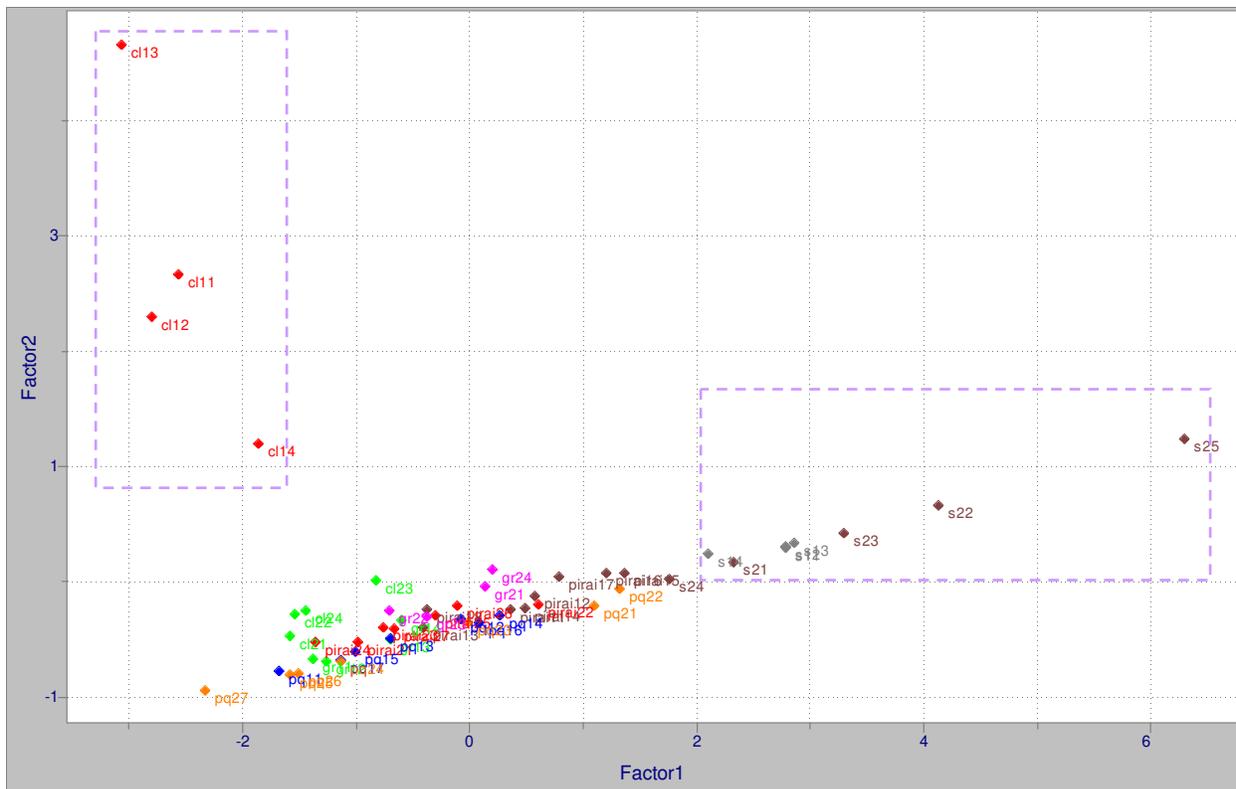


Figura 47: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 2.

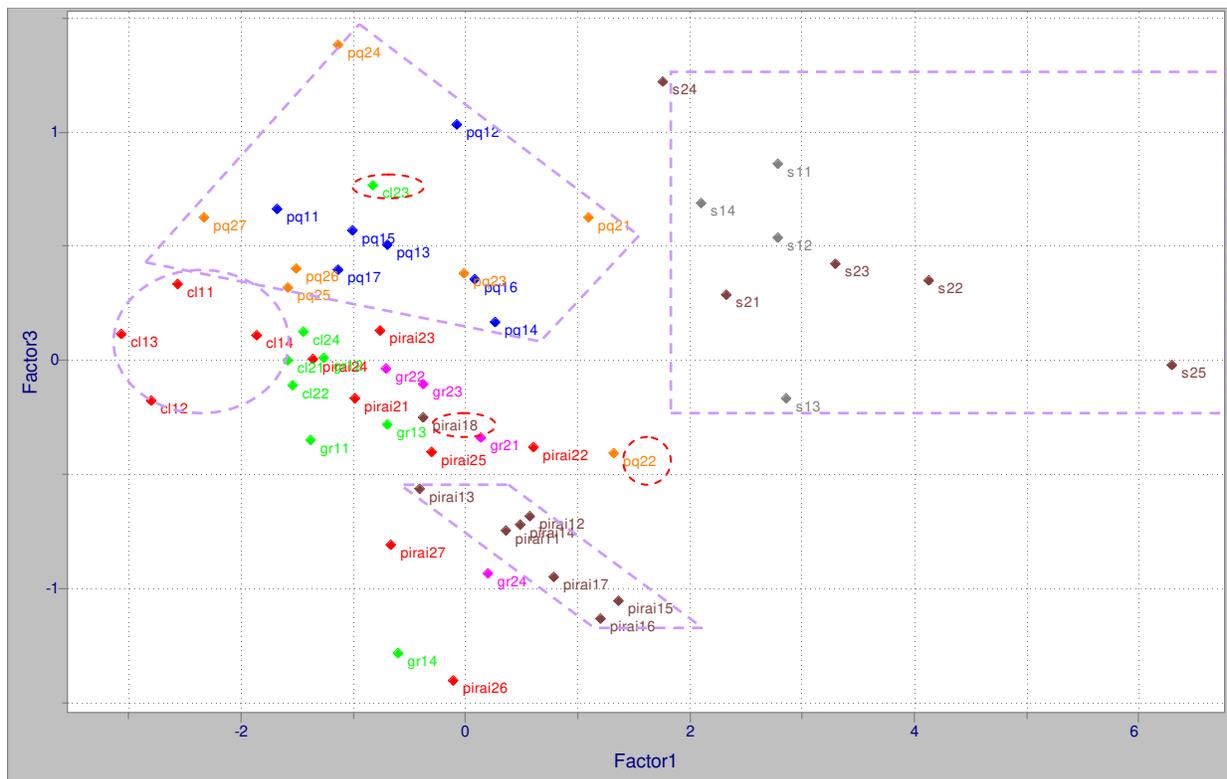


Figura 48: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 3.

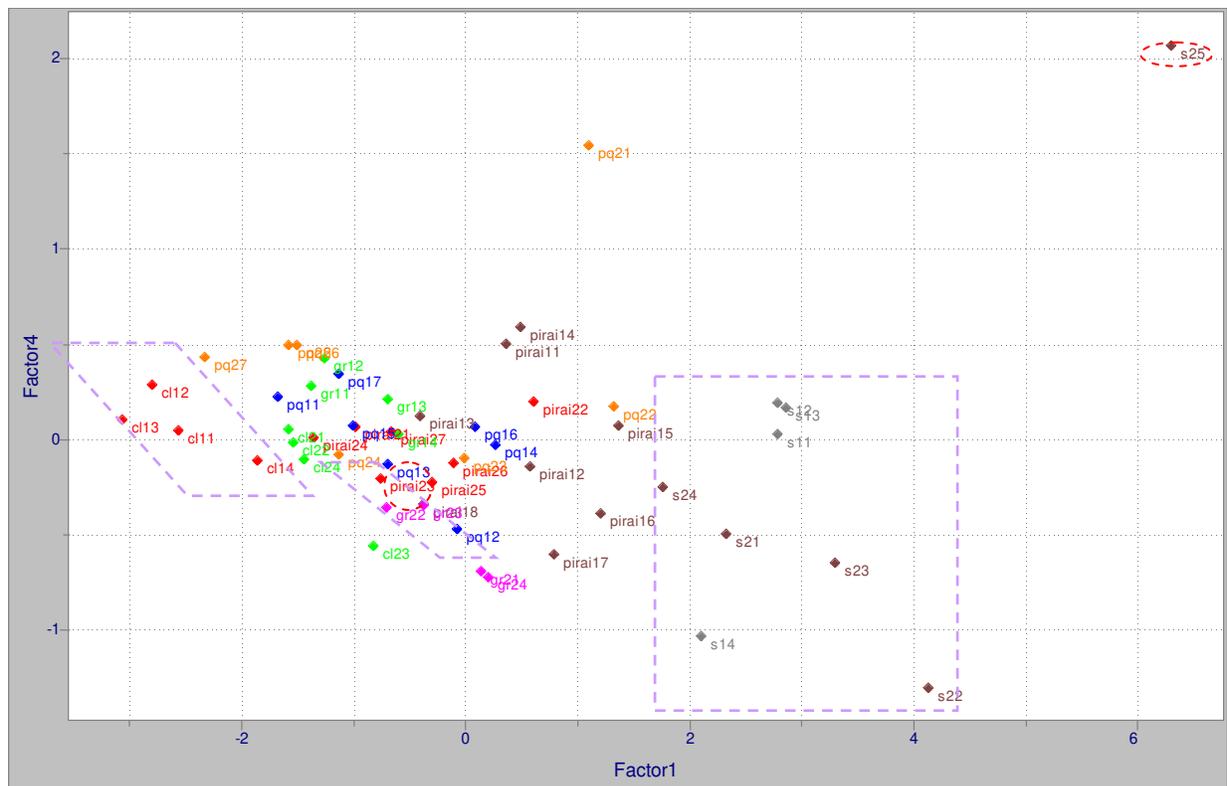


Figura 49: Valores (“scores”) entre as componentes principais 1 e 4.

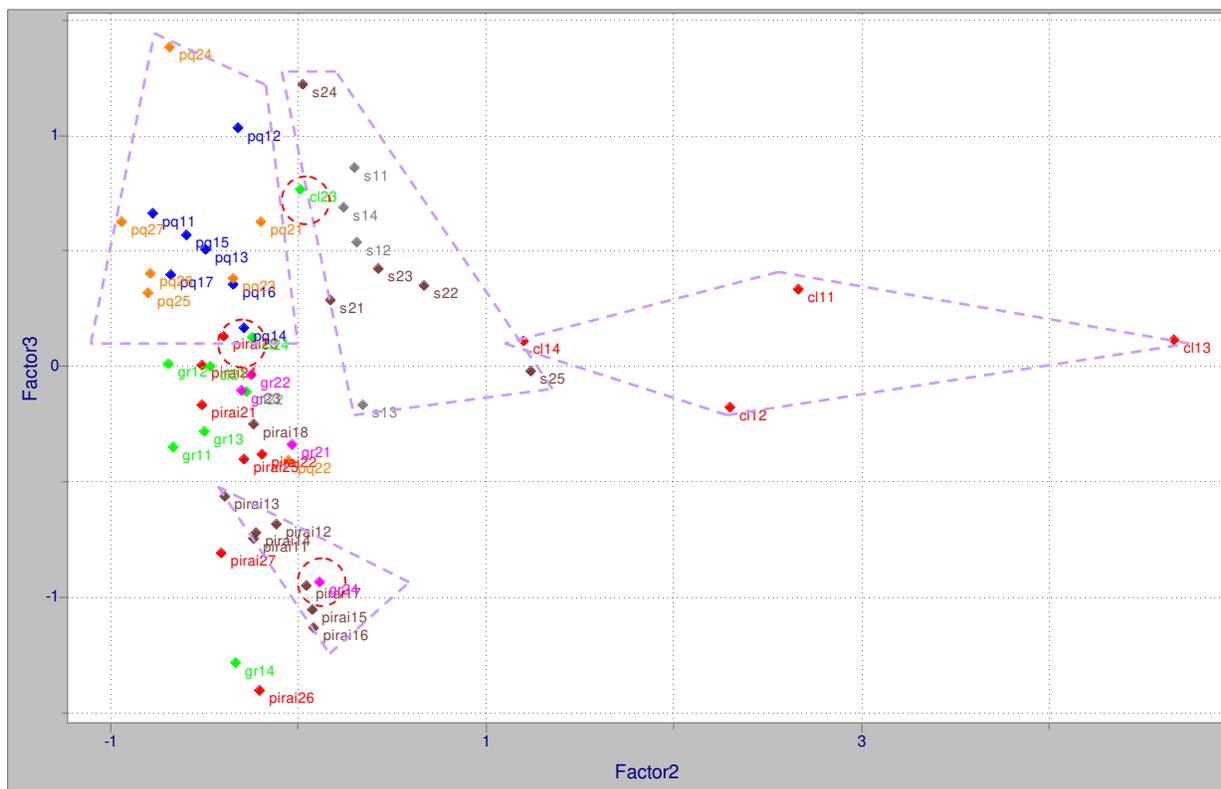


Figura 50: Valores (“scores”) entre as componentes principais 2 e 3.

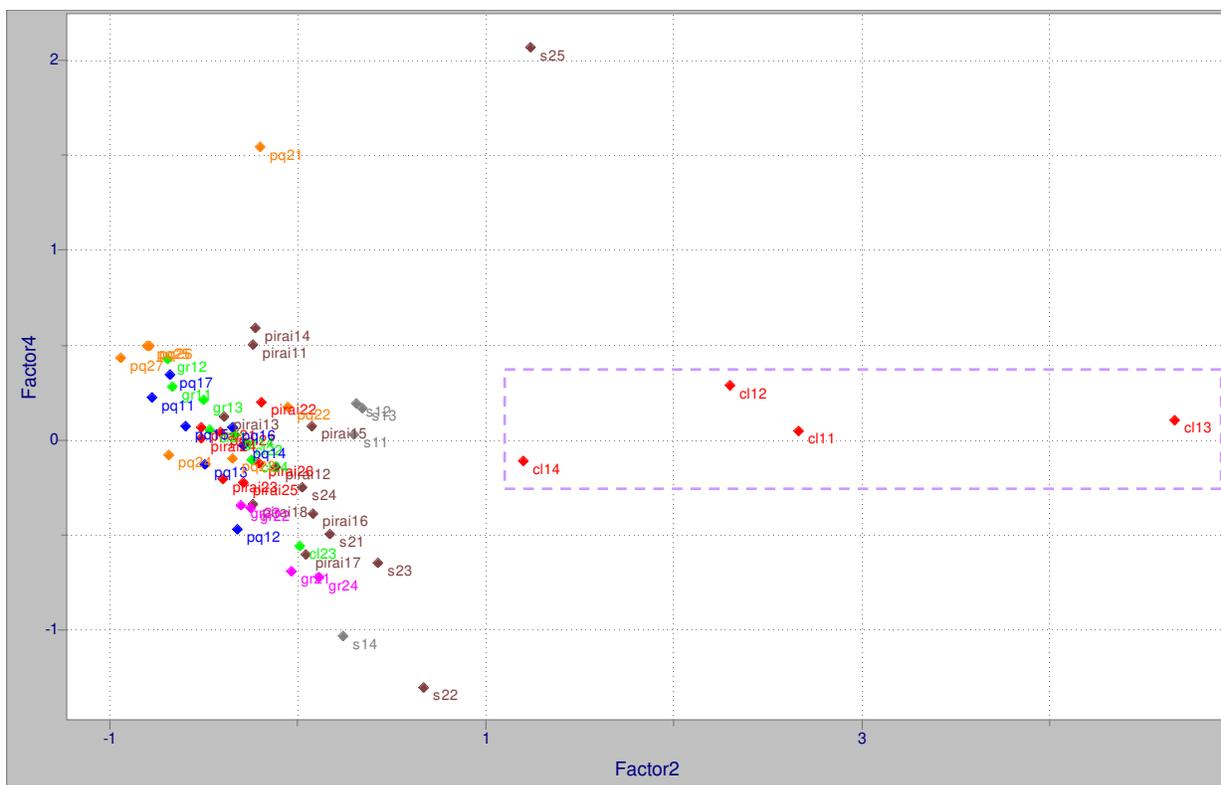


Figura 51: Valores (“scores”) entre as componentes principais 2 e 4.

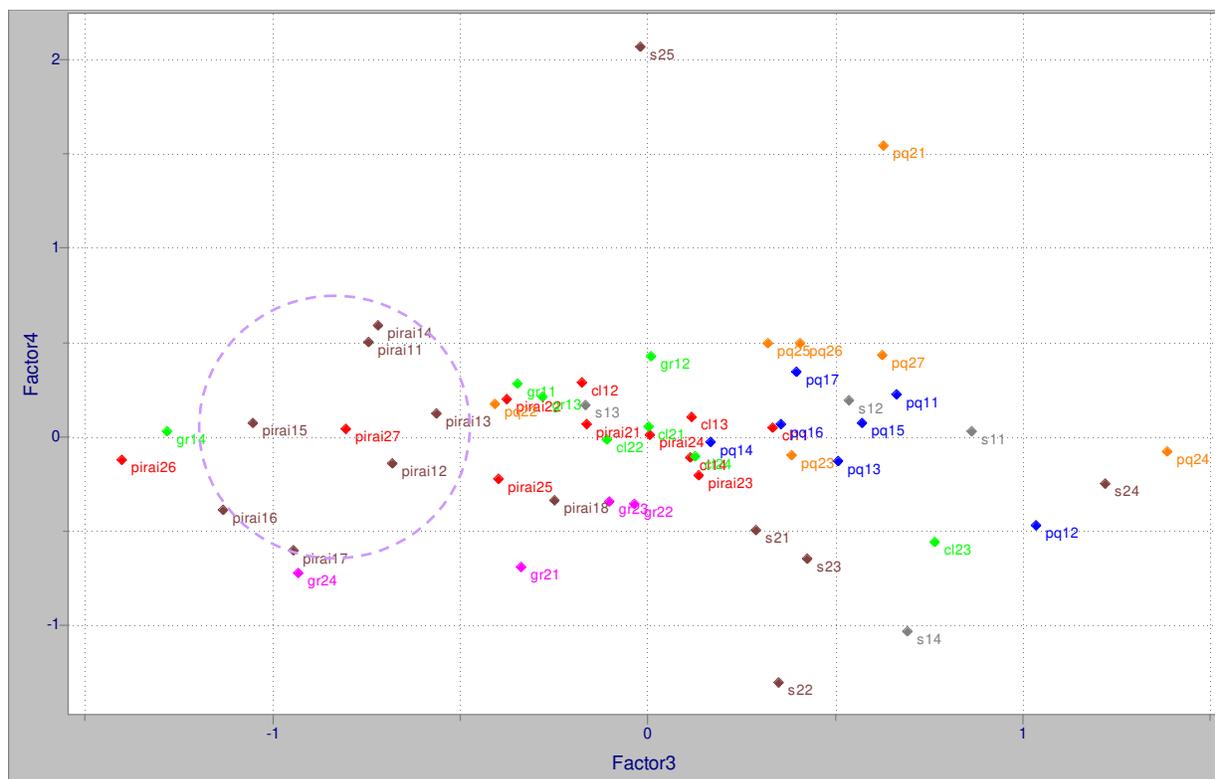


Figura 52: Valores (“scores”) entre as componentes principais 3 e 4.

Na Figura 47 podem ser identificados facilmente dois agrupamentos, CL1n e S (1n + 2n). As componentes PC1 e PC2 se mostram altamente correlacionadas, excetuando-se o grupo CL1n. Na Figura 48, pode-se ver uma melhor separação do grupo S (1n + 2n) e CL1n, além da formação do grupo PIRAÍ1n e PQ (1n + 2n), salvo algumas amostras de comportamento antagônico. Na Figura 49 é possível distinguir os grupos S (1n + 2n), CL1n e GR2n. As demais Figuras, de 50 a 52, confirmam os agrupamentos anteriormente identificados, apenas salientando a importância de cada PC nessa segregação.

As influências ou pesos (“loadings”) de cada variável original sobre as componentes principais, podem ser visualizados nas Figuras de 53 a 58.

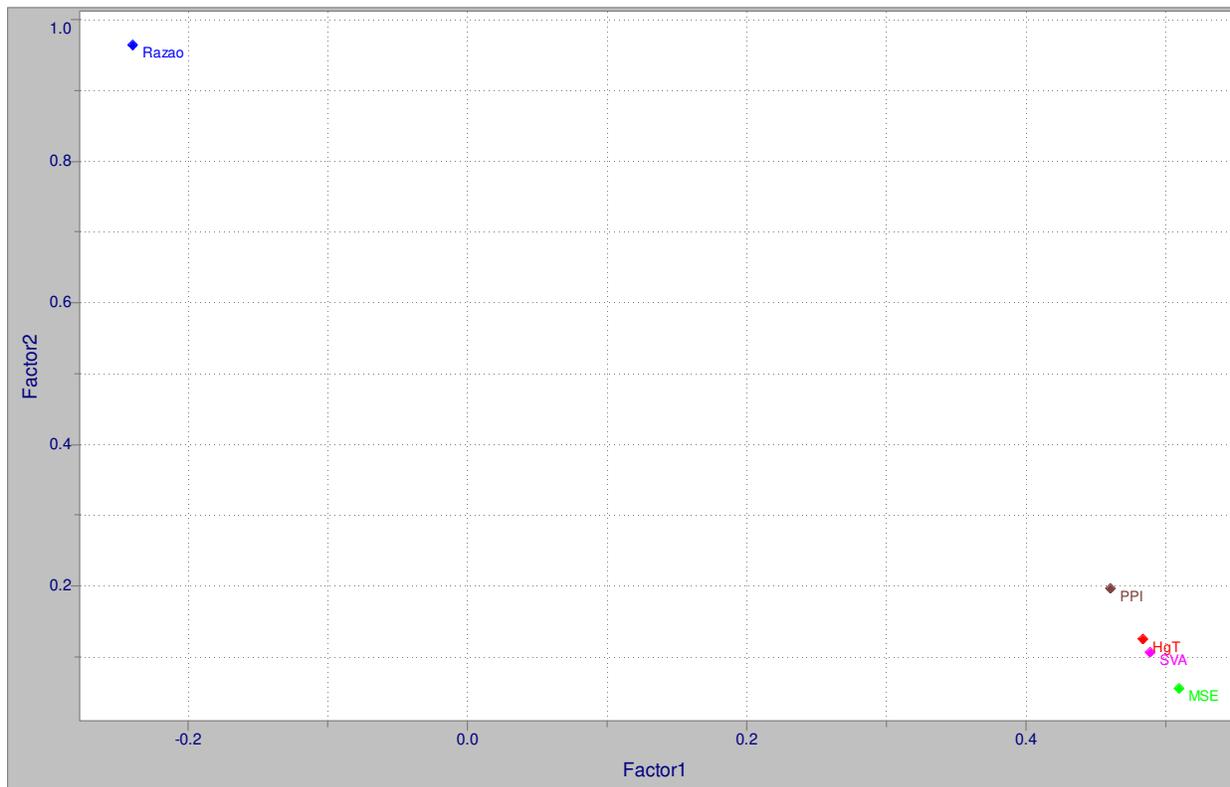


Figura 53: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 2.

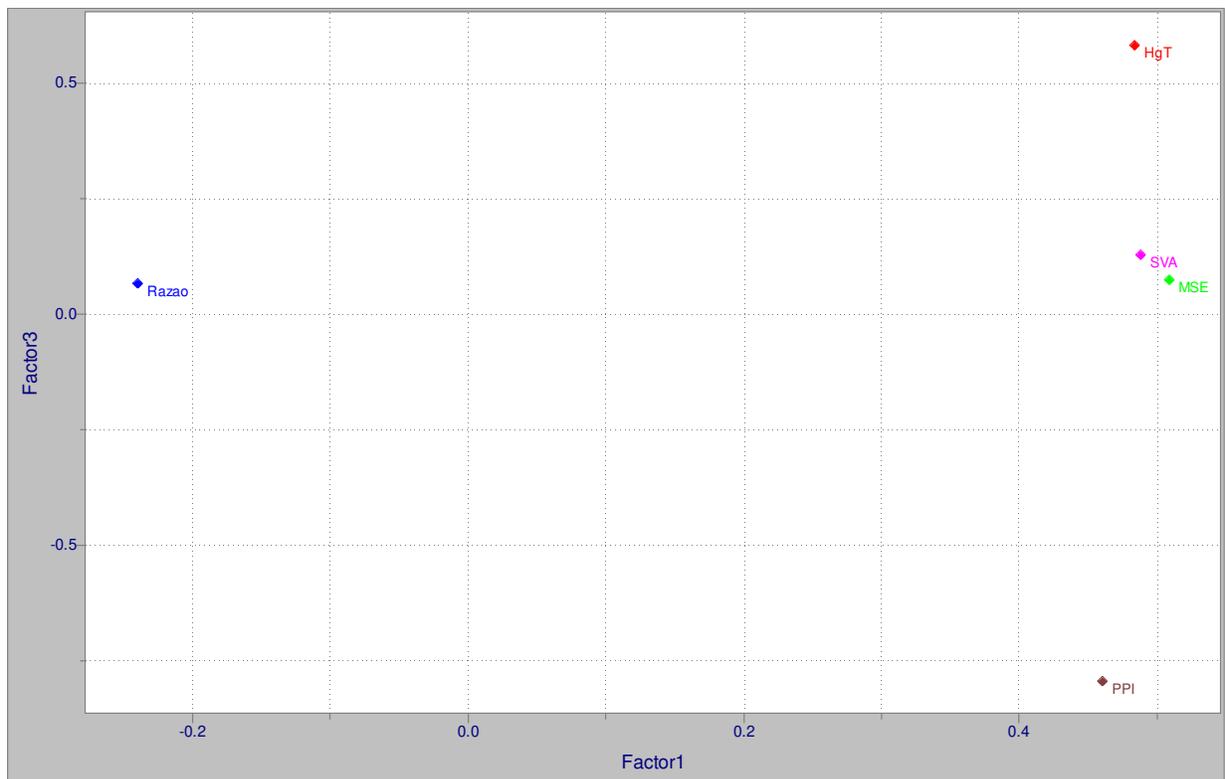


Figura 54: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 3.

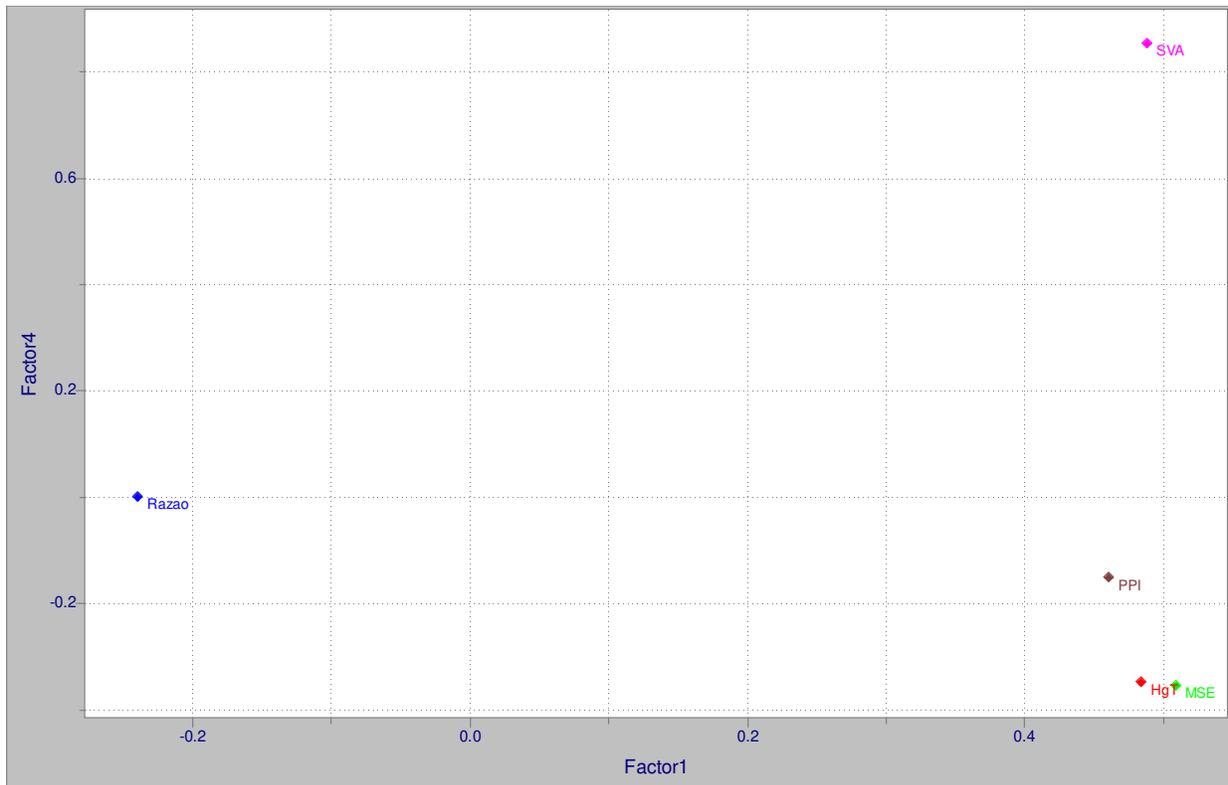


Figura 55: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 1 e 4.

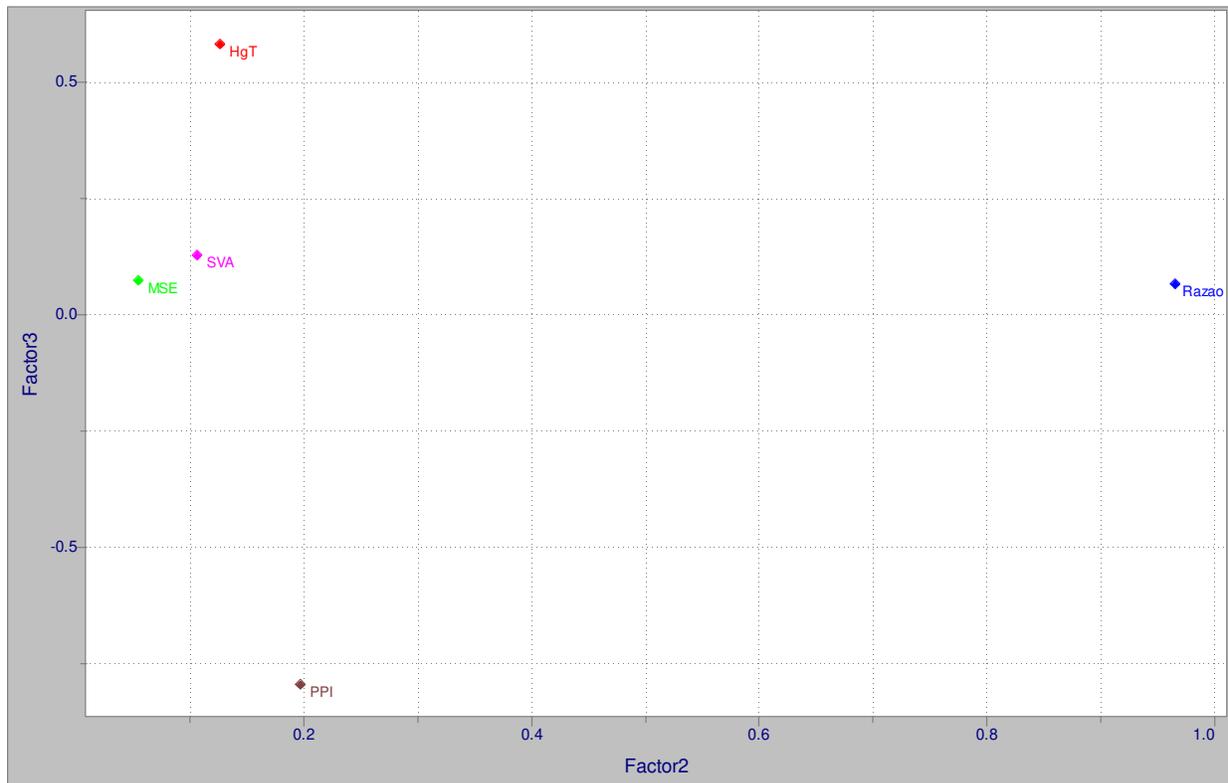


Figura 56: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 2 e 3.

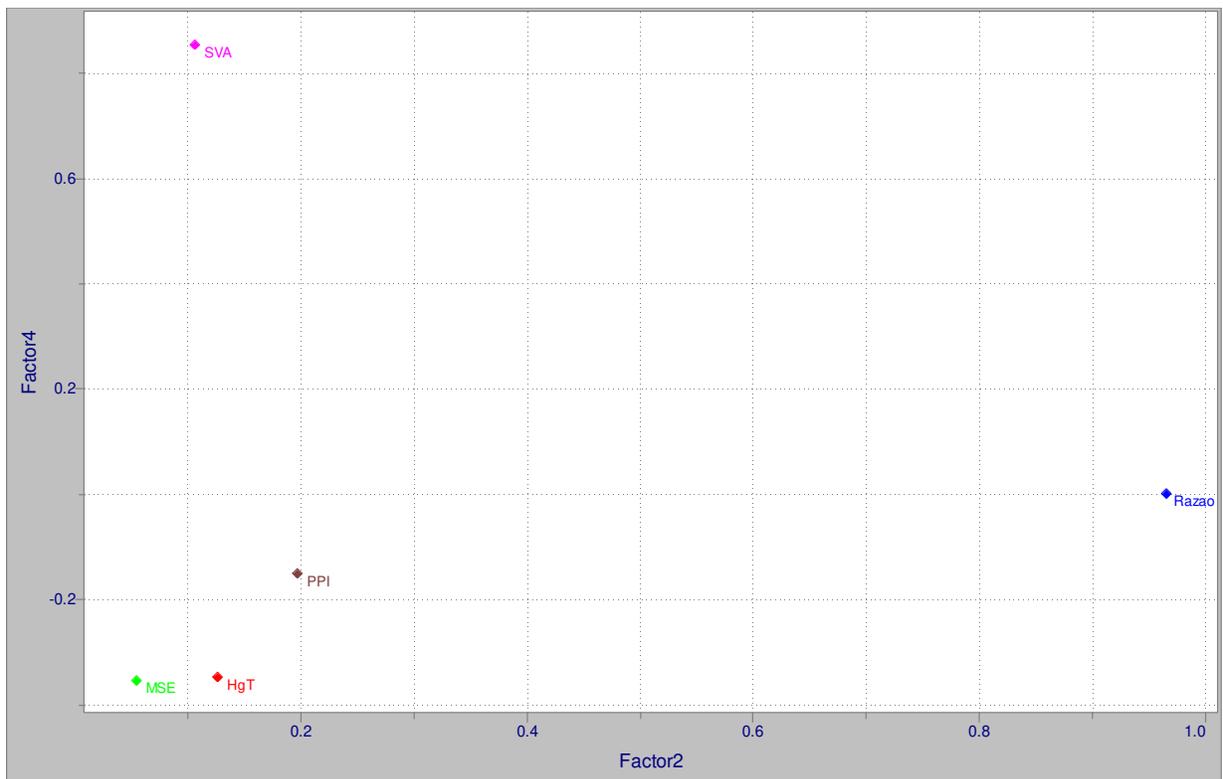


Figura 57: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 2 e 4.

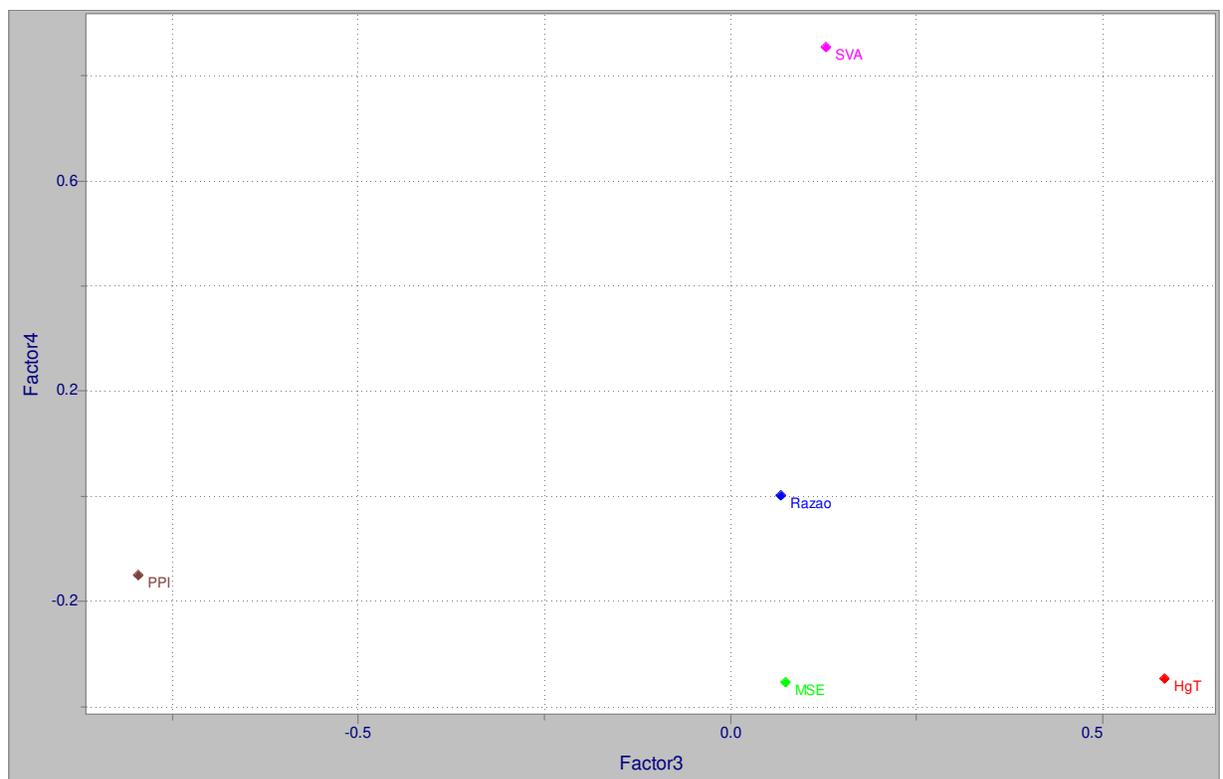


Figura 58: Pesos (“loadings”) das variáveis sobre as PC 3 e 4.

As contribuições das variáveis originais sobre as PC podem ser melhor entendidas na Tabela 43.

Tabela 43: Contribuição das variáveis originais (“loadings”) sobre a formação das componentes principais, nas amostras de 26-08-08.

PC	Alta contribuição	Baixa contribuição
1	MES, SVA, HgT, PPI	
2	RAZÃO	MES, SVA, HgT, PPI
3	PPI, HgT	RAZÃO, MES, SVA
4	SVA	RAZÃO, PPI

Uma análise dos dados apresentados permite algumas observações:

- a) Esse conjunto de dados apresentou uma diferença maior entre os testemunhos de um mesmo local, comparativamente ao conjunto de dados 20-05-08, principalmente entre as amostras coletadas na área alagada do Rio Jundiá em Indaiatuba (GR1n e GR2n), Ribeirão Piraí (PIRÁ1n e PIRÁ2n) e em Campo Limpo Paulista (CL1n e CL2n);
- b) O peso (loading) da variável RAZÃO ficou por conta da PC2, sendo seu efeito desprezível nas demais componentes. O conjunto CL1n foi diretamente influenciado pela PC2, distinguindo-se perfeitamente das demais amostras, como pode ser visto no gráfico de valores (scores) entre PC1 x PC2. Uma análise dos dados brutos revela que CL1n é, de longe, o agrupamento com os maiores valores de RAZÃO. As demais PC não exercem influência importante sobre esse grupo. Com exceção das amostras do grupo CL1n, as demais amostras sinalizaram uma linearidade no gráfico de valores (scores) entre PC1 x PC2, o que demonstra alta correlação entre essas duas variáveis. Sabendo-se a RAZÃO governa a PC2 e todas as demais variáveis são importantes em PC1, pode-se deduzir que, com exceção ao conjunto CL1n, há intrínseca relação entre os teores de metais e ligantes e a relação entre eles, confirmando-se a análise gráfica dos dados brutos. Quando houver concentração alta de MES e HgT, espera-se uma concentração igual ou ainda maior de PPI e SVA, mantendo a RAZÃO com valores

predominantemente menores do que a unidade, situação esta que protege a biota dos efeitos tóxicos dos metais. O agrupamento S (1+2) continuou se mostrando bastante característico, apresentando os maiores valores médios de MES, SVA, PPI e HgT (PC1). As amostras PQ (1+2) e PIRAÍ1n não sofrem influência de PC1 ou de PC4, mas são diferenciadas umas das outras por PC3. A componente PC3 é governada basicamente por PPI e HgT. Nota-se pelos dados brutos que ambos os grupos apresentam valores altos e comparáveis de HgT, o que os coloca sob forte influência da PC3, mas é a variável PPI que os diferencia, com valores bastante altos no PIRAÍ1n, mas bastante baixos no PQ (1+2). O grupo GR2n apresenta uma discreta diferenciação, causada pela PC4, que é governada pela variável SVA. Este grupo é o que apresenta, depois de CL (1+2), os menores valores de sulfetos volatilizáveis por ácidos.

c) A variável RAZÃO MES/SVA se mostrou importante na identificação do grupo CL1n, porém, como seus valores são muito elevados, a retirada desta variável do conjunto permite uma melhor análise das quatro variáveis restantes. Essa aproximação foi realizada (PCA nº 2), ao passo em que se excluiu a amostra S25, fornecendo as relações descritas na Tabela 44.

Tabela 44: Características dos agrupamentos identificados pela PCA nº 2, construída a partir do conjunto de dados de 26-08-08.

Grupo	Características
S (1+2)	Apresenta os maiores valores em todas as variáveis, notadamente em MES. As amostras mais rasas de S1n e S2n, sofrem forte influência de PC4, o que é confirmado pelos seus altos valores de MES.
PQ (1+2)	Governada pela PC2, onde são importantes a PPI e o HgT. Com exceção do grupo S (1+2), apresenta em média altos valores para HgT e baixos valores para PPI
CL1n	Esse conjunto se posiciona ao redor do valor zero, nas componentes PC2, PC3 e PC4, sofrendo, portanto, pouca ou nenhuma influência destas. Apenas em PC1 esse conjunto sofre alguma influência. As variáveis que mais influenciam em PC1 são o MES e o SVA e, ao analisarmos os dados de CL1n, encontramos os menores valores tanto de uma quanto da outra variável.
PIRAÍ1n	Sofre alguma influência de PC1 e de PC2 e pouca influência de PC3 e PC4. A PC2 é governada pela PPI e HgT e, quando se analisam os dados deste conjunto, nota-se que os valores de PPI só não são maiores do que os do grupo S, concomitantemente a valores expressivos de HgT.
GR2n	Influenciado principalmente por PC3, ligeiramente por PC2. A variável HgT é importante nas duas componentes e, ao se olhar os dados de GR2n, percebem-se valores razoavelmente altos, comparáveis ao grupo PQ. As variáveis SVA e PPI não parecem influir de forma importante na separação deste grupo.

d) Amostras anômalas – distância de Mahalanobis: A amostra S25, que apresentou um alto valor na distância de Mahalanobis, tem potencial de anomalia, conforme pode ser visto na Figura 59.

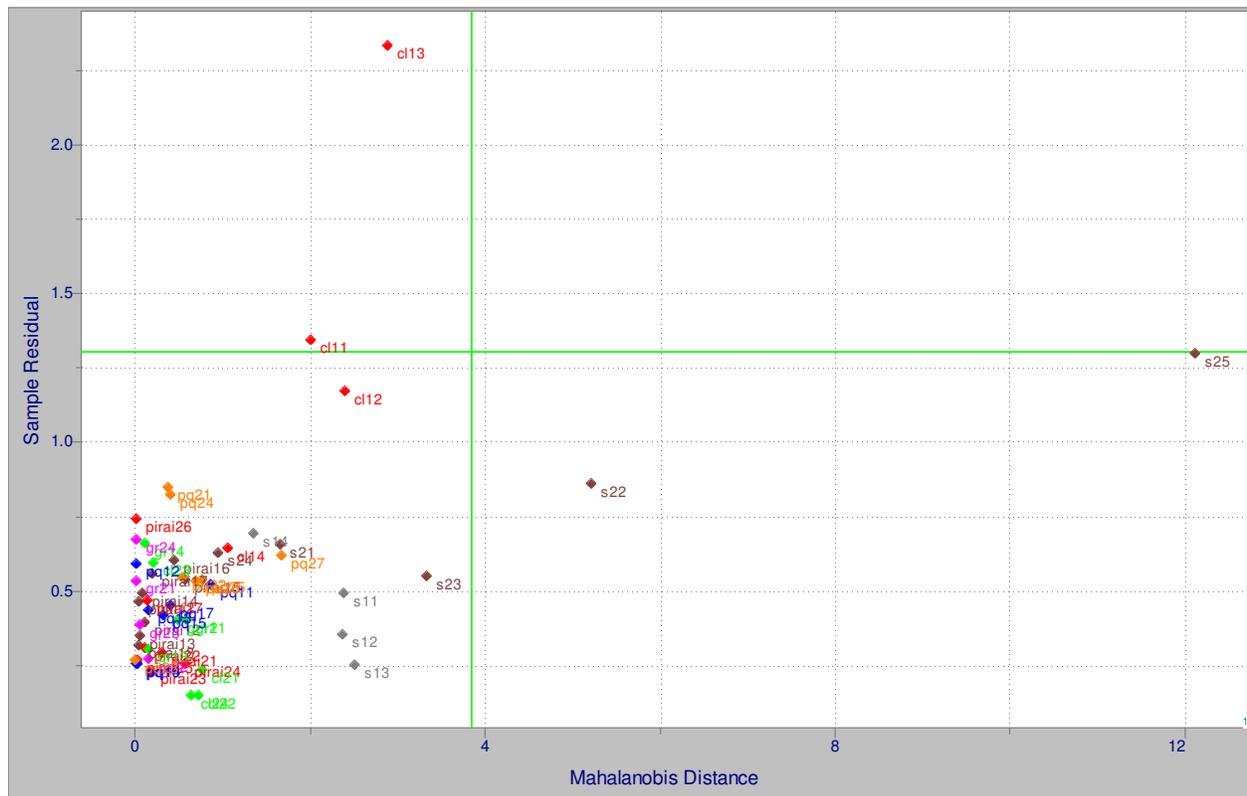


Figura 59: Investigação de anomalias amostrais pela distância de Mahalanobis.

É pertinente ainda destacar que os estatísticos têm opiniões divergentes quanto à retirada ou permanência de uma amostra anômala no conjunto de dados. O cerne da questão consiste na validade em se retirar um dado verdadeiro, que melhoraria a análise multicriterial, em prejuízo da generalidade e robustez dos dados (CORRAR, PAULO, DIAS, 2007).



# *Capítulo 6*

# *Conclusões*



## 6. CONCLUSÕES:

- a) A concentração média de HgT nas águas do Ribeirão Piraí ( $2,1 \text{ ng L}^{-1}$ ) é de 2,5 a 4,0 vezes menor do que as encontradas no Rio Jundiaí, no período estudado. O Rio Tietê, referência em contaminação ambiental, apresenta a concentração média de  $19,3 \text{ ng L}^{-1}$ , superior aos dois mananciais da bacia do Rio Jundiaí. Apesar da Resolução CONAMA nº 357/05 estabelecer um valor máximo permitido de  $200 \text{ ng L}^{-1}$  HgT em águas de Classe 2 e as concentrações encontradas estarem abaixo disto, sabe-se pela literatura que, mesmo valores menores do que este preconizado pela legislação, já podem causar efeitos adversos à biota e ao homem. Além disso, essas diferenças mostram o grau de impactação antrópica ao qual esses ambientes estão sujeitos, posicionando o Piraí em melhor situação do que o Jundiaí, em termos de HgT, que é um interessante parâmetro de avaliação de impacto ambiental.
- b) As relações obtidas no estudo de carbono orgânico dissolvido (COD) e mercúrio total (HgT) nas águas da bacia do Rio Jundiaí mostraram que a matéria orgânica dissolvida (MOD) exerce papéis diferenciados com relação à dinâmica do mercúrio, em função do ponto de coleta. Apesar de ser verificado um acúmulo do COD no sentido nascente – foz do Rio Jundiaí, a MOD deve apresentar características estruturais diferentes, dependendo do local, que são evidenciadas pelas suas diferentes propriedades químicas com relação ao mercúrio. No Ribeirão Piraí, menos impactado, a MOD promove a complexação química do HgT na coluna d'água, facilitando o seu transporte ao longo do manancial. Já no Rio Jundiaí, no Distrito Industrial de Indaiatuba e próximo à sua foz (Salto), a MOD desempenha o papel de redutor químico, proporcionando a transformação  $\text{Hg(II)} - \text{Hg(0)}$  e favorecendo a transferência de fase água – ar do metal. Relações mais sutis devem se dar em Campo Limpo Paulista e no Rio Tietê, em Salto, não identificadas pelos tratamentos gráficos apresentados, agravadas em parte pela diferente escala de concentração dos parâmetros, estando o COD em  $\text{mg L}^{-1}$  e o HgT em  $\text{ng L}^{-1}$ ;

- c) Com respeito a HgT nos sedimentos, todas os locais amostrados, tanto no Pirai quanto no Jundiá, apresentaram concentrações médias menores do que o limite do chamado nível 1 ( $170 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) da Resolução CONAMA nº 344/04, valor abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos nocivos à biota, exceto a várzea da Fazenda Pimenta, em Indaiatuba. A região de Salto (foz do Jundiá) apresentou a concentração máxima de  $161 \mu\text{g kg}^{-1}$  HgT, muito próximo do limite do nível 1, e a região de várzea na Fazenda Pimenta, Rio Jundiá, apresentou a concentração média de  $158 \pm 52$  e a máxima de  $199 \mu\text{g kg}^{-1}$  HgT, valores portanto acima do limite do nível 1, preconizado pelo CONAMA e que já chama a atenção para possíveis riscos de toxicidade à biota. Vale lembrar que essa avaliação é feita em termos de mercúrio total, sendo necessários estudos complementares a respeito da especiação deste metal, bem como de ecotoxicidade dos sedimentos com organismos-alvo, no intuito de confirmar uma possível toxicidade ambiental;
- d) Do ponto de vista da sistemática MES – SVA para avaliação do potencial tóxico de sedimentos, pode-se ver que de forma geral a concentração média da fase ligante dos sulfetos lábeis supera numericamente a somatória da concentração média dos metais extraídos simultaneamente, em todas as amostras analisadas. Não foi possível traçar paralelos claros entre a concentração dos parâmetros e a profundidade dos testemunhos, haja visto que regiões altamente degradadas não conservam a integridade dos sedimentos, dificultando esse estudo. A análise de componentes principais (PCA) auxiliou na avaliação da região de várzea da Fazenda Pimenta (denominada FP-brejo) como um sítio concentrador de MES, pelos altos teores das fases ligantes (SVA, PPI). A região de Campo Limpo Paulista (CLP) foi a que apresentou os valores médios de MES mais próximos ou até superiores aos de SVA, salientando que a fase sulfeto pode estar sendo insuficiente para indisponibilizar à biota os metais nessa região, sendo bastante importante uma fase ligante complementar, a matéria orgânica.
- e) No que tange especificamente aos metais, identifica-se o zinco como o majoritário em todas as amostras de sedimento, com exceção de Campo Limpo

Paulista (CLP), onde o cromo é o metal predominante, devido provavelmente à forte presença siderúrgica nesta região.



# *Capítulo 7*

## *Recomendações Futuras*



## 7. RECOMENDAÇÕES FUTURAS:

Recomendam-se para futuros trabalhos:

- 1) Continuidade da coleta de amostras de água e sedimento, com o intuito de se ter um universo amostral ainda mais completo, capaz de fornecer subsídios a modelamentos estatísticos e matemáticos do panorama da bacia do Rio Jundiáí;
- 2) Execução de ensaios de toxicidade das águas com *Daphnia similis*. Investigação da toxicidade dos sedimentos com organismos adequados (sugestão: *Chironomus xanthus* ou, se não for possível, *Hyalella azteca*);
- 3) Introdução de variáveis de estudo nas amostras de água, como a absorvância UV e fluorescência, com o intuito de se especiar o tipo de matéria orgânica presente em cada região da bacia do Rio Jundiáí;
- 4) Determinação da fração de matéria orgânica e de carbono orgânico no sedimento, refinando o cálculo do fator de risco ao ambiente utilizando os parâmetros SVA e MES;
- 5) Realização de estudo granulométrico nos sedimentos amostrados, com a intenção de estabelecer relações entre a fração de sólidos e a concentração de MES, SVA, HgT e matéria orgânica;
- 6) Determinação de sítios de referência para sedimentos, caracterizando a referida bacia hidrográfica;
- 7) Medições periódicas de parâmetros mais simples e diretos como pH, E<sub>H</sub>, OD, alcalinidade, turbidez e condutividade elétrica nas águas, fornecendo maior robustez de informação às análises dos dados de campo;
- 8) Avaliação dos possíveis contaminantes orgânicos nas águas e sedimentos, utilizando métodos cromatográficos;
- 9) Monitoramento das concentrações de bactérias heterotróficas e de bactérias do grupo coliforme nas águas do Ribeirão Piráí, como medida profilática de controle à contaminação por esgotos domésticos.



# *Capítulo 8*

# *Referências*



## 8. REFERÊNCIAS:

- AKERBLUM, S., MEILI, M., BRINGMARK, L., JOHANSSON, K., KLEJA, D.B., BERGKVIST, B. Partitioning of Hg between solid and dissolved organic matter in the humus layer of boreal forests. **Water Air Soil Pollut.**, v. 189, p. 239–252, 2008.
- ALLEN, H.E., FU, G., DENG, B. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 12, p. 1441-1453, 1993.
- ALVES, J.D.P.H., PASSOS, E.A., GARCIA, C.A.B. Metals and acid volatile sulfide in sediment cores from the Sergipe River Estuary, northeast, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 4, p. 748-758, 2007.
- ANKLEY, G.T., MATTSON, V.R., LEONARD, E.N., WEST, C.W., BENNETT, J.L. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role of acid-volatile sulfide. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 12, p. 315-320, 1993.
- ANKLEY, G.T. Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2138-2146, 1996.
- APHA, AWWA, WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20<sup>th</sup> ed. Baltimore: United Book Press, 1998.
- ARAÚJO, R.P.A., BOTTA-PASCHOAL, C.M.R., SILVÉRIO, P.F., ALMEIDA, F.V., RODRIGUES, P.F., UMBUZEIRO, G.A., JARDIM, W.F., MOZETO, A.A. Application of toxicity identification evaluation to sediment in a highly contaminated water reservoir in Southeastern Brazil. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 25, n. 2, p. 581-588, 2006.
- BALL, D.F. Loss – on – ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. **J. Soil. Sci.**, v. 15, n. 1, p. 85-92, 1964.
- BARRINGER, J.L., SZABO, Z., SCHNEIDER, D., ATKINSON, W.D., GALLAGHER, R.A. Mercury in ground water, septage, leach-field effluent, and soils in residential areas, New Jersey coastal plain. **Sci. Tot. Environ.**, v. 361, p. 144-162, 2006.
- BECKER, D.S., LONG, E.R., PROCTOR, D.M., GINN, T.C. Evaluation of potential toxicity and bioavailability of chromium in sediments associated with chromite ore processing residue. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 25, n. 10, p. 2576–2583, 2006.
- BENOIT, J.M., GILMOUR, C.C., MASON, R.P., HEYES, A. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 951-957, 1999.

- BELL, R.A., KRAMER, J.R. Structural chemistry and geochemistry of silver–sulfur compounds: critical review. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 18, n. 1, p. 9–22, 1999.
- BELZILE, N., LANG, C.-Y., CHEN, Y.-W., WANG, M. The competitive role of organic carbon and dissolved sulfide in controlling the distribution of mercury in freshwater lake sediments. **Sci. Tot. Environ.**, v. 405, p. 226-238, 2008.
- BERRY, W.J., HANSEN, D.J., MAHONY, J.D., ROBSON, D.L., DI TORO, D.M., SHIPLEY, B.P., ROGERS, B., CORBIN, J.M., BOOTHMAN, W.S. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2067–2079, 1996.
- BERRY, W.J., BOOTHMAN, W.S., SERBST, J.R., EDWARDS, P.A. Predicting the toxicity of chromium in sediments. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 23, n. 12, p. 2981–2992, 2004.
- BESSER, J.M., BRUMBAUGH, W.G., KEMBLE, N.E., MAY, T.W., INGERSOLL, C.G. Effects of sediment characteristics on the toxicity of chromium(III) and chromium(VI) to the amphipod, *Hyalella azteca*. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, p. 6210 – 6216, 2004.
- BESSER, J.M., BRUMBAUGH, W.G., IVEY, C.D., INGERSOLL, C.G., MORAN, P.W. Biological and chemical characterization of metal bioavailability in sediments from Lake Roosevelt, Columbia River, Washington, USA. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 54, p. 557-570, 2008.
- BILLON, G., OUDDANE, B., LAUREYNS, J., BOUGHRIET, A. Chemistry of metal sulfide in anoxic sediments. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 3586 – 3592, 2001.
- BISINOTI, M.C., JARDIM, W.F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Quim. Nova**, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.
- BISINOTI, M.C., SARGENTINI JR, E., JARDIM, W.F. Seasonal behavior of mercury species in waters and sediments from the Negro River Basin, Amazon, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 3, p. 544-553, 2007.
- BLOOM, N.S., CRECELIUS, E.A. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels. **Mar. Chem.**, v. 14, n. 1, 1983.
- BOMAN, A., ASTROM, M, FROJDO, S. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide—The role of artificial drainage. **Chem. Geo.**, v. 255, p. 68-77, 2008.
- BOMBINO, G., GURNELL, A.M., TAMBURINO, V., ZEMA, D.A., ZIMBONE, S.M. Sediment size variation in torrents with check dams: Effects on riparian vegetation. **Ecol. Eng.**, v. 32, p. 166-177, 2008.
- BORGES, E.C.L., MOZETO, A.A., NEVES, E.F.A., BORGES NETO, W., BEZERRA,

J.M. Estudo da capacidade de complexação e sua relação com algumas variáveis ambientais em cinco represas do Rio Tietê/Brasil. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1505-1511, 2007.

BUFFLAP, S.E., ALLEN, H.E. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. **Wat. Res.**, v. 29, n. 1, p. 165 – 177, 1995.

BURTON, E.D., BUSH, R.T., SULLIVAN, L.A., JOHNSTON, S.G., HOCKING, R.K. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil. **Chem. Geo.**, v. 253, p. 64-73, 2008.

CANTWELL, M.G., BURGESS, R.M., KING, J.W. Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments. Part I: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions. **Chemosphere**, v. 73, p. 1824-1831, 2008.

CARRER, S., LEARDI, R. Characterizing the pollution produced by an industrial area. Chemometric methods applied to the Lagoon of Venice. **Sci. Tot. Environ.**, v. 370, p. 99-116, 2006.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2001.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de diretoria nº 195-2005-E**. São Paulo: CETESB, 2005.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2007**. São Paulo: CETESB, 2008.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em abril de 2009.

CHADWICK, S.P., BABIARZ, C.L., HURLEY, J.P., ARMSTRONG, D.E. Influences of iron, manganese, and dissolved organic carbon on the hypolimnetic cycling of amended mercury. **Sci. Tot. Environ.**, v. 368, p. 177– 188, 2006.

CHAPPAZ, A., GOBEIL, C., TESSIER, A. Sequestration mechanisms and anthropogenic inputs of rhenium in sediments from Eastern Canada lakes. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 72, p. 6027–6036, 2008.

CHEN, S.-Y., LIN, J.-G. Enhancement of metal bioleaching from contaminated sediment using silver ion. **J. Hazard. Mater.**, v. 161, p. 893–899, 2009.

CHIBUNDA, R.T., PEREKA, A.E., TUNGARAZA C. Effects of sediment contamination by artisanal gold mining on *Chironomus riparius* in Mabubi River, Tanzania. **Phys. Chem. Earth**, v. 33, p. 738–743, 2008.

COM CIÊNCIA. **Litoral: beleza e transformação**. Disponível em <http://www.comciencia.br/reportagens/litoral/lit04.shtml>. Acesso em 3 de agosto de 2009.

COMITÊ PCJ – Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. **Relatório de situação dos recursos hídricos das bacias PCJ de 2004 a 2006**. Disponível em: <http://www.comitepcj.sp.gov.br/comitespcj.htm#>. Acesso em: abril de 2009.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, Brasília-DF: Diário Oficial da União - Executivo, 18 mar 2005. p. 26.

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

COOPER, D.C., MORSE, J.W. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 1076–1078, 1998.

COOPER, D.C., MORSE, J.W. Selective extraction chemistry of toxic metal sulfides from sediment. ***Aquat. Geochem.***, v. 5, p. 87-97, 1999.

CORRAR, L.J., PAULO, E., DIAS, F.J.M. (coord). **Análise Multivariada**. São Paulo: Atlas, 2007.

COVELLI, S., FAGANELI, J., DE VITTOR, C., PREDONZANI, S., ACQUAVITA, A., HORVAT, M. Benthic fluxes of mercury species in a lagoon environment (Grado Lagoon, Northern Adriatic Sea, Italy). ***Appl. Geochem.***, v. 23, p. 529–546, 2008.

DE LANGE, H.J.; VAN GRIETHUYSEN, C.; KOELMANS, A.A. Sampling method, storage and pretreatment of sediment affect AVS concentrations with consequences for bioassay responses. ***Environ. Pollut.***, v. 151, p. 243-251, 2008.

DE LANGE, H.J., DE HAAS, E.M., MAAS, H., PEETERS, E.T.H.M. Contaminated sediments and bioassay responses of three macroinvertebrates, the midge larva *Chironomus riparius*, the water louse *Asellus aquaticus* and the mayfly nymph *Ephoron virgo*. ***Chemosphere***, v. 61, p. 1700–1709, 2005.

DE OLIVEIRA, L.C., SARGENTINI JR, E., ROSA, A.H., ROCHA, J.C., SIMÕES, M.L., MARTIN-NETO, L., DA SILVA, W.T.L., SERUDO, R.L. The influence of seasonalness on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro

River (Amazon State) waters: interactions with Hg(II). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 4, p. 860-868, 2007.

DENNIS, I.F., CLAIR, T.A., DRISCOLL, C.T., KAMMAN, N., CHALMERS, A., SHANLEY, J., NORTON, S.A., KAHL, S. Distribution patterns of mercury in lakes and rivers of northeastern North America. **Ecotoxicology**, v. 14, p. 113–123, 2005.

DESROSIERS, M., GAGNON, C., MASSON, S., MARTEL, L., BABUT, M.P. Relationships among total recoverable and reactive metals and metalloid in St. Lawrence River sediment: bioaccumulation by chironomids and implications for ecological risk assessment. **Sci. Tot. Environ.**, v. 389, p. 101-114, 2008.

DI TORO, D.M., MAHONY, J.D., HANSEN, D.J., SCOTT, K.J., HICKS, M.B., MAYR, S.M., REDMOND, M.S. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfides. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 9, p. 1487-1502, 1990.

DI TORO, D.M., ZARBA, C.S., HANSEN, D.J., BERRY, W.J., SWARTZ, R.C., COWAN, C.E., PAVLOU, S.P., ALLEN, H.E., THOMAS, N.A., PAQUIN, P.R. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 10, p. 1541-1583, 1991.

DI TORO, D.M., MAHONY, J.D., HANSEN, D.J., BERRY, W.J. A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2168–2186, 1996.

DROTT, A., LAMBERTSSON, L., BJÖRN, E., SKYLLBERG, U. Do potential methylation rates reflect accumulated methyl mercury in contaminated sediments? **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 153-158, 2008.

ECHOLS, K.R., BRUMBAUGH, W.G., ORAZIO, C.E., MAY, T.W., POULTON, B.C., PETERMAN, P.H. Distribution of pesticides, PAHs, PCBs, and bioavailable metals in depositional sediments of the Lower Missouri River, USA. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 55, p. 161–172, 2008.

FADINI, P.S., ALCIATI, J.C., BARROS, J.C.L., GUIMARÃES, J.R. Origin and fate of Hg total in the Jundiaí City (Brazil) wastewater treatment plant. **RMZ Materials and Geoenvironment**, v. 51, p. 83-86, 2004.

FADINI, P.S., JARDIM, W.F. Storage of natural water samples for total and reactive mercury analysis in PET bottles. **Analyst**, v. 125, p. 549–551, 2000.

FADINI, P.S., JARDIM, W.F. Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury ? **Sci. Tot. Environ.**, v. 275, p. 71-82, 2001.

FAGNANI, E., MELIOS, C.B., PEZZA, L., PEZZA, H.R. Chromotropic acid - formaldehyde reaction in strongly acidic media. The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. **Talanta**, v.60, p. 171-176, 2003.

- FOSTIER, A.-H., FALÓTICO, M.B., FERRAZ, E.S.B., TOMAZELLI, A.C., SALOMÃO, M.S.M.B., MARTINELLI, L.A., VICTORIA, R.L. Impact of anthropogenic activity on the Hg concentrations in the Piracicaba river basin (São Paulo state, Brazil). **Water Air Soil Pollut.**, v. 381, p. 381–402, 2005.
- FU, P., WU, F., LIU, C., WANG, F., LI, W., YUE, L., GUO, Q. Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with Hg(II). **Appl. Geochem.**, v. 22, p. 1668–1679, 2007.
- GARCIA, E., POULAIN, A.J., AMYOT, M., ARIYA, P.A. Diel variations in photoinduced oxidation of Hg<sup>0</sup> in freshwater. **Chemosphere**, v. 59, p. 977–981, 2005.
- GARCIA, E., AMYOT, M., ARIYA, P.A. Relationship between DOC photochemistry and mercury redox transformations in temperate lakes and wetlands. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 69, n. 8, p. 1917–1924, 2005.
- GONZALEZ, A.M. Oxidation chemistry of acid-volatile sulfide during analysis. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 21, n. 5, p. 980–983, 2002.
- GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Lei n. 118 de 29 de junho de 1973.** Autoriza a constituição de uma sociedade por ações, sob a denominação de CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle da Poluição das Águas. São Paulo.p. 2.
- GRAHAM, A.M., WADHAWAN, A.R., BOUWER, E.J. Chromium occurrence and speciation in Baltimore Harbor sediments and porewater, Baltimore, Maryland, USA. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 28, n. 3, p. 471–480, 2009.
- HAITZER, M., AIKEN, G.R., RYAN, J.N. Binding of mercury (II) to aquatic humic substances: influence of pH and source of humic substances. **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 2436-2441, 2003.
- HAMMERSCHMIDT, C.R., FITZGERALD, W.F., BALCOM, P.H., VISSCHER, P.T. Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor. **Mar. Chem.**, v. 109 p. 165-182, 2008.
- HAN, S., GILL, G.A., LEHMAN, R.D., CHOE, K-Y. Complexation of mercury by dissolved organic matter in surface waters of Galveston Bay, Texas. **Mar. Chem.**, v. 98, p. 156– 166, 2006.
- HANSEN, D.J., BERRY, W.J., MAHONY, J.D., BOOTHMAN, W.S., DI TORO, D.M., ROBSON, D.L., ANKLEY, G.T., MA, D., YAN, Q., PESCH, C.E. Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2080–2094, 1996 (a).

- HANSEN, D.J., MAHONY, J.D., BERRY, W.J., BENYI, S.J., CORBIN, J.M., PRATT, S.D., DI TORO, D.M., ABEL, M.B. Chronic effect of cadmium in sediments on colonization by benthic marine organisms: an evaluation of the role of interstitial cadmium and acid-volatile sulfide in biological availability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2126–2137, 1996 (b).
- HARRIS, D.C. **Quantitative Chemical Analysis**. 7<sup>th</sup> ed. W.H. Freeman Co, 2007, 1008p.
- HE, P.-J., XIAO, Z., SHAO, L.-M., YU, J.-Y, LEE, D.-J. In situ distributions and characteristics of heavy metals in full-scale landfill layers. **J. Haz. Mat.**, v. B137, p. 1385 – 1394, 2006.
- HE, T., LU, J., YANG, F., FENG, X. Horizontal and vertical variability of mercury species in porewater and sediments in small lakes in Ontario. **Sci. Tot. Environ.**, v. 386, p. 53–64, 2007.
- HE, Y.T., WILSON, J.T., WILKIN, R.T. Transformation of reactive iron minerals in a permeable reactive barrier (biowall) used to treat TCE in groundwater. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 6690–6696, 2008.
- HEIRI, O., LOTTER, A.F., LEMCKE, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. **J. Paleolimnol.**, v. 25, p. 101–110, 2001.
- HISSLER, C., PROBST, J.-L. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter. **Sci. Tot. Environ.**, v. 361, p. 163– 178, 2006.
- HÖSS, S., HENSCHER, T., HAITZER, M., TRAUNSPURGER, W., STEINBERG, C.E.W. Toxicity of cadmium to *Caenorhabditis elegans* (nematoda) in whole sediment and pore water - the ambiguous role of organic matter. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 20, n. 12, p. 2794–2801, 2001.
- IDRIS, A.M. Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea coast. **Microchem. J.**, v. 90, p. 159–163, 2008.
- JARDIM, G.M., ARMAS, E.D., MONTEIRO, RTR. Ecotoxicological assessment of water and sediment of the Corumbataí River, SP, Brazil. **Braz. J. Biol.**, v. 68, n.1, p. 51-59, 2008.
- JARDIM, W.F., BISINOTI, M.C., FADINI, P.S., DA SILVA, G.S. Mercury redox chemistry in the Negro River Basin, Amazon: the role of organic matter and solar light, 2009 (**submetido**).

- JARDIM, W.F., SODRÉ, F.F. Desempenho analítico de laboratórios prestadores serviço na determinação metais em águas. **Quim. Nova**, v. 32, n. 4, p. 1083-1088, 2009.
- JOHNSON, G.W., EHRLICH, R. State of the art report on multivariate chemometric methods in environmental forensics. **Environ. Forensics**, v. 3, p. 59-79, 2002.
- LAN, Y., DENG, B., KIM, C., THORNTON, E.C. Influence of soil minerals on chromium (VI) reduction by sulfide under anoxic conditions. **Geochem. Trans.**, v. 8, n. 4, 10p, 2007. Disponível em: <http://www.geochemicaltransactions.com/content/8/1/4>. Acesso em Abril, 2009.
- LARNER, B.L., PALMER, A.S., SEEN, A.J., TOWNSEND, A.T. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. **Anal. Chim. Acta**, v. 608, p. 147-157, 2008.
- LEITCH, D.R., CARRIE, J., LEAN, D., MACDONALD, R.W., STERN, G.A., WANG, F. The delivery of mercury to the Beaufort Sea of the Arctic Ocean by the Mackenzie River. **Sci. Tot. Environ.**, v. 373, p. 178-195, 2007.
- LEONARD, E.N., COTTER, A.M., ANKLEY, G.T. Modified diffusion method for analysis of acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in freshwater sediment. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 9, p. 1479-1481, 1996.
- LESVEN, L., GAO, Y., BILLON, G., LEERMAKERS, M., OUDDANE, B., FISCHER, J.-C., BAEYENS, W. Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. **Sci. Tot. Environ.**, v. 407, p. 447-459, 2008.
- LI, F., WEN, Y.-M., ZHU, P.-T. Bioavailability and toxicity of heavy metals in a heavily polluted river, in PRD, China. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 81, p. 90-94, 2008.
- LIBER, K., CALL, D.J., MARKEE, T.P., SCHMUDE, K.L., BALCER, M.D., WHITEMAN, F.W., ANKLEY, G.T. Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: a spiked-sediment field experiment. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2113-2125, 1996.
- LIU, G., CAI, Y., KALLA, P., SCHEIDT, D., RICHARDS, J., SCINTO, L.J., GAISER, E., APPLEBY, C. Mercury mass budget estimates and cycling seasonality in the Florida Everglades. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 1954-1960, 2008a.
- LIU, J., VALSARAJ, K.T., DEVAI, I., DELAUNE, R.D. Immobilization of aqueous Hg(II) by mackinawite (FeS). **J. Hazard. Mater.**, v. 157, p. 432-440, 2008b.
- MAGAR, V.S., MARTELLO, L., SOUTHWORTH, B., FUCHSMAN, P., SORENSEN, M., WENNING, R.J. Geochemical stability of chromium in sediments from the lower

Hackensack River, New Jersey. **Sci. Tot. Environ.**, v. 394, p. 103-111, 2008.

MAHONY, J.D., DI TORO, D.M., GONZALEZ, A.M., CURTO, M., DILG, M., DE ROSA, L.D., SPARROW, L.A. Partitioning of metals to sediment organic carbon. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2187-2197, 1996.

MADDOCK, J.E.L., CARVALHO, M.F., SANTELLI, R.E., MACHADO, W. Contaminant metal behaviour during re-suspension of sulphidic estuarine sediments. **Water Air Soil Pollut.**, v. 181, p. 193 – 200, 2007.

MANAHAN, S.E. **Industrial ecology: environmental chemistry and hazardous waste**. Lewis Publishers-CRC Press LLC, 1999. 318p.

MARCUSSEN, H., DALSGAARD, A., HOLM, P.E. Content, distribution and fate of 33 elements in sediments of rivers receiving wastewater in Hanoi, Vietnam. **Environ. Pollut.**, v. 155, p. 41-51, 2008.

MARENGO, E., GENNARO, M.C., ROBOTTI, E., ROSSANIGO, P., RINAUDO, C., ROZ-GASTALDI, M. Investigation of anthropic effects connected with metal ions concentration, organic matter and grain size in Bormida river sediments. **Anal. Chim. Acta**, v. 560, p. 172–183, 2006.

MARIANI, C.F., POMPÊO, M.L.M. Potentially bioavailable metals in sediment from a tropical polymictic environment - Rio Grande Reservoir, Brazil. **J. Soil. Sediment.**, v. 8, p. 284–288, 2008.

MARTELLO, L., FUCHSMAN, P., SORENSEN, M., MAGAR, V., WENNING, R.J. Chromium geochemistry and bioaccumulation in sediments from the Lower Hackensack River, New Jersey. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 53, p. 337–350, 2007.

MDE - Maryland Department of Environment. **Water quality analyses of chromium in the Inner Harbor/Northwest Branch and Bear Creek Portions of Baltimore Harbor in Baltimore City and Baltimore County, Maryland**, Baltimore: U.S. EPA, 2004.

MILLER, J.N., MILLER, J.C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 5<sup>th</sup> ed. Harlow: Pearson Education, 2005. 268p.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 518, de 25 de março de 2004** : Norma de qualidade da água para consumo humano. Brasília-DF, 2004.

MOREL, F.M.M., KRAEPIEL, A.M.L., AMYOT, M. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. **Annu. Rev. Ecol. Syst.**, v. 29, p. 543-566, 1998.

MORRISON, M.I., APLIN, A.C. Redox geochemistry in organic-rich sediments of a constructed wetland treating colliery spoil leachate. **Appl. Geochem.**, v. 24, p. 44–51, 2009.

- MORSE, J.W., LUTHER III, G.W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 63, n. 19/20, p. 3373 – 3378, 1999.
- MOZETO, A.A., UMBUZEIRO, G.A., JARDIM, W.F. Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. 224p.
- NASCIMENTO, M.R.L., MOZETO, A.A. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tiete river basin, Southeast of Brazil. **Soil Sediment Contam.**, v. 17, n. 3, p. 269-278, 2008.
- NIZOLI, E.C., LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 365-372, 2009.
- O'DRISCOLL, N.J., SICILIANO, S.D., PEAK, D., CARIGNAN, R., LEAN, D.R.S. The influence of forestry activity on the structure of dissolved organic matter in lakes: Implications for mercury photoreactions. **Sci. Tot. Environ.**, v. 366, p. 880– 893, 2006.
- OGENDI, G.M., BRUMBAUGH, W.G., HANNIGAN, R.E., FARRIS, J.L. Effects of acid-volatile sulfide on metal bioavailability and toxicity to midge (*Chironomus tentans*) larvae in black shale sediments. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 26, n. 2, p. 325–334, 2007.
- OIKAWA, K., MITSUI, H., OHTANI, H., ISHIDA, K. Thermodynamic calculations of phase equilibria in the Fe-Cr-S system. **ISIJ Int.**, v. 40, n. 2, p. 182-190, 2000.
- ORIGIN.** version 6.1052. [S.l.]: OriginLab Corporation, 1991. 1 CD-ROM.
- PAN, T.J., GESMUNDO, F., NIU, Y. Corrosion behaviour of three iron-based model alloys in reducing atmospheres containing HCl and H<sub>2</sub>S at 600 degrees C. **Corros. Sci.**, v. 49, n. 3, p. 1362-1377, 2007.
- PERÉ-TREPAT, E., PETROVIC, M., BARCELÓ, D., TAULER, R. Application of chemometric methods to the investigation of main microcontaminant sources of endocrine disruptors in coastal and harbour waters and sediments. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 378, p. 642–654, 2004.
- PETERS, S.C., WOLLENBERG, J.L., MORRIS, D.P., PORTER, J.A. Mercury emission to the atmosphere from experimental manipulation of DOC and UVR in mesoscale field chambers in a freshwater lake. **Environ. Sci. Technol.**, v. 41, p. 7356-7362, 2007.
- PETERSON, G.S, ANKLEY, G.T., LEONARD, E.N. Effect of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 15, n. 12, p. 2147–2155, 1996.

**PIROUETTE**, version 4.0.1. [S.I.]: Infometrix Inc, 2008. 1 CD-ROM.

PRICA, M., DALMACIJA, B., RONCEVIC, S., KRCDMAR, D., BECELIC, M. A comparison of sediment quality results with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) ratio in Vojvodina (Serbia) sediments. **Sci. Tot. Environ.**, v. 389, p. 235-244, 2008.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter – a review. **Chemosphere**, v. 55, p. 319–331, 2004.

REARICK, M.S., GILMOUR, C.C., HEYES, A., MASON, R.P. Measuring sulfide accumulation in diffusive gradients in thin films by means of purge and trap followed by ion-selective electrode. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 24, n. 12, p. 3043–3047, 2005.

RÉGINE, M.-B., GILLES, D., YANNICK, D., ALAIN, B. Mercury distribution in fish organs and food regimes: Significant relationships from twelve species collected in French Guiana (Amazonian basin). **Sci. Tot. Environ.**, v. 368, p. 262-270, 2006.

RICKARD, D., MORSE, J.W. Acid volatile sulfide (AVS). **Mar. Chem.**, v. 97, p. 141-197, 2005.

ROULIER, J.L., TUSSEAU-VUILLEMIN, M.H., COQUERY, M., GEFFARD, O., GARRIC, J. Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in *Chironomus riparius*: First results of an experimental study. **Chemosphere**, v. 70, p. 925–932, 2008.

RYAN, M.P., WILLIAMS, D.E., CHATER, R.J., HUTTON, B.M., McPHAIL, D.S. Why stainless steel corrodes. **Nature**, v. 415, p.770 - 774, 2002.

SCHEFFER, E.W., SODRÉ, F.F., GRASSI, M.T. Fatores que governam a especiação do cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. **Quim. Nova**, v. 30, n. 2, p. 332-338, 2007.

SCHOLLENBERGER, C.J. Determination of soil organic matter. **Soil Sci.**, v. 59, p. 53-56, 1945.

SCHROEDER, W.H., MUNTHE, J. Atmospheric mercury – a overview. **Atmos. Environ.**, v. 32, n. 5, p. 809-822, 1998.

SILVERIO, P.F., FONSECA, A.L., BOTTA-PASCHOAL, C.M.R., MOZETO, A.A. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: a case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, v. 8, n. 3, p. 313-322, 2005.

SODRÉ, F.F., DOS ANJOS, V.E., PRESTES, E.C., GRASSI, M.T. Identification of copper sources in urban surface waters using the principal component analysis based

on aquatic parameters. **J. Environ. Monit.**, v. 7, p. 581–585, 2005.

SPANOS, T., SIMEONOV, V., SIMEONOVA, P., APOSTOLIDOU, E., STRATIS, J. Environmetrics to evaluate marine environment quality. **Environ. Monit. Assess.**, v. 143, p. 215-225, 2008.

SUCHANEK, T.H., RICHERSON, P.J., ZIERENBERG, R.A., EAGLES-SMITH, C.A., SLOTTON, D.G., HARNER, E.J., OSLEGER, D.A., ANDERSON, D.W., CECH JR., J.J., SCHLADOW, S.G., COLWELL, A.E., MOUNT, J.F., KING, P.S., ADAM, D.P., McELROY, K.J. The legacy of mercury cycling from mining sources in an aquatic ecosystem: from ore to organism. **Ecol. Appl.**, v.18, n.8, p. A12–A28, 2008.

SUCHANEK, T.H., EAGLES-SMITH, C.A., HARNER, E.J. Is Clear Lake methylmercury distribution decoupled from bulk mercury loading ? **Ecol. Appl.**, v.18, n.8, p. A107–A127, 2008.

SUEDEL, B.C., RODGERS JR, J.H. Development of formulated reference sediments for freshwater and estuarine sediment testing. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 13, n. 7, p. 1163-1175, 1994.

SUIDEDOS, C. **Fluxo de resíduos interbacias: expectativa de risco para os recursos hídricos do Rio Jundiáí**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento e Ambiente) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SUTHERLAND, R.A. Loss-on-ignition estimates of organic matter and relationships to organic carbon in fluvial bed sediments. **Hydrobiologia**, v. 389, p. 153–167, 1998.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: Metal mixtures (cadmium copper, lead nickel, silver, and zinc)**, EPA-600-R-02–011. Washington, DC: Office of Research and Development 20460, 2005, 121p.

VAN DER WELLE, M.E.W., CUPPENS, M., LAMERS, L.P.M., ROELOFS, J.G.M. Detoxifying toxicants: interactions between sulfide and iron toxicity in freshwater wetlands. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 25, n. 6, p. 1592–1597, 2006.

VAN DER GEEST, H.G., PAUMEN, M.L. Dynamics of metal availability and toxicity in historically polluted floodplain sediments. **Sci. Tot. Environ.**, v. 406, p. 419-425, 2008.

VIOLINTZIS, C., ARDITSOGLU, A., VOUTSA, D. Elemental composition of suspended particulate matter and sediments in the coastal environment of Thermaikos Bay, Greece: Delineating the impact of inland waters and wastewaters. **J. Hazard. Mater.**, v. 166, p. 1250–1260, 2009.

WANG, F., CHAPMAN, P.M. Biological implications of sulfide in sediment - a review

focusing on sediment toxicity. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 18, n. 11, p. 2526–2532, 1999.

WHALIN, L., KIM, E.-H., MASON, R. Factors influencing the oxidation, reduction, methylation and demethylation of mercury species in coastal waters. **Mar. Chem.**, v. 107, p. 278–294, 2007.

WU, F., CAI, Y., EVANS, D., DILLON, P. Complexation between Hg (II) and dissolved organic matter in stream waters: an application of fluorescence spectroscopy. **Biogeochemistry**, v. 71, p. 339–351, 2004.

WU, Y., HOU, X., CHENG, X., YAO, S., XIA, W., WANG, S. Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: a case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China. **Environ. Geol.**, v. 52, p. 1467–1474, 2007.

YIN, H.B., FAN, C.X., DING, S.M., ZHANG, L., LI, B. Acid volatile sulfides and simultaneously extracted metals in a metal-polluted area of Taihu Lake, China. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 80, p. 351-355, 2008.

ZAZO, J.A., PAULL, J.S., JAFFE, P.R. Influence of plants on the reduction of hexavalent chromium in wetland sediments. **Environ. Pollut.**, v.156, p. 29-35, 2008.



# *Apêndices*



## APÊNDICE I – Reagentes, soluções, materiais e equipamentos

### 1. Reagentes e soluções:

Todos os reagentes utilizados nos procedimentos descritos neste trabalho possuem pureza de grau analítico (p.a.) ou superior.

- a) Ácidos sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado, nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado (Merck) e clorídrico ( $\text{HCl}$ ) concentrado (Merck);
- b) Solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) aproximadamente  $6 \text{ mol L}^{-1}$ : essa solução é meramente um condicionante de pH e pode ser preparada em um béquer de 250 mL adicionando-se, nesta ordem, 50 mL do ácido concentrado fumegante a 50 mL de água desionizada;
- c) Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) (Synth): solução a 5 % ( $\text{m V}^{-1}$ );
- d) Persulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (Lafan): solução a 5 % ( $\text{m V}^{-1}$ );
- e) Dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) (Synth): solução 0,5 % ( $\text{m V}^{-1}$ );
- f) Solução padrão comercial de mercúrio ( $\text{Hg}$ ), concentração  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1 \times 10^9 \text{ ng L}^{-1}$ ) (Merck): a partir desta solução comercial, prepara-se uma solução-padrão intermediária de  $1 \times 10^6 \text{ ng L}^{-1}$ , mensalmente e, a partir desta última, uma outra com concentração de  $1 \times 10^4 \text{ ng L}^{-1}$ , semanalmente, a qual é usada para se realizar a curva analítica. Os padrões ainda devem conter, além das quantidades apropriadas de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $500 \mu\text{L L}^{-1}$  de uma solução 0,5 % (m/V) de dicromato de potássio e  $10 \text{ mL L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  concentrado, garantindo um meio oxidante e evitando-se perdas de mercúrio na forma de  $\text{Hg}^0$ ;
- g) Padrões comerciais individuais para os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (Titrisol - Merck);
- h) Cloreto estanoso ( $\text{SnCl}_2$ ) (Vetec): solução a 20 %  $\text{m V}^{-1}$ , preparada em  $\text{HCl}$  10 % em volume. Essa solução foi purgada por 45 minutos com nitrogênio, fluindo a  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ , visando eliminar contaminações de mercúrio;
- i) Cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ ) (Synth): solução a 30 % ( $\text{m V}^{-1}$ ). É recomendado armazenar em geladeira;

- j) Solução de cloreto de bromo: mistura de 11,0 g de bromato de potássio ( $\text{KBrO}_3$ ) (Synth) e 15,0 g de brometo de potássio ( $\text{KBr}$ ) (Synth) dissolvidos em 200 mL de água destilada, acrescidos posteriormente de 800 mL de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ );
- k) Cal sodada (Vetec): mistura equivalente de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), para retenção de umidade e vapores ácidos;
- l) Bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) (Vetec): constituinte da solução padrão de carbono inorgânico para a análise de carbono orgânico total em amostras líquidas;
- m) Carbonato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (Vetec): constituinte da solução padrão de carbono inorgânico para a análise de carbono orgânico total em amostras líquidas;
- n) Gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), pureza > 99,999 %,  $\text{O}_2 < 1$  ppm;
- o) Gás argônio ( $\text{Ar}$ ), pureza > 99,999 %,  $\text{O}_2 < 1$  ppm;
- p) Água desaerada para preparo dos reagentes usados na determinação de sulfetos (DRW): submeter aproximadamente 600 mL de água ultra pura à fluxo borbulhante de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) em garrafa de PET, a uma razão de 150 – 200  $\text{mL min}^{-1}$  durante um período de 25 a 30 minutos, promovendo a expulsão do oxigênio (FAGNANI *et al*, 2003);
- q) Tampão antioxidante padrão (SAOB): em um béquer de 600 mL, adicionar aproximadamente 300 mL de água desaerada, 40 g de hidróxido de sódio (Nuclear), 18 g de ácido ascórbico (Nuclear) e 38 g de EDTA dissódico (Nuclear). Homogeneizar, resfriar e transferir para frasco plástico, tampando bem (APHA, AWWA, WEF, 1998);
- r) Solução de iodato de potássio, padrão primário ( $\text{KIO}_3$ ) (Riedel-De Haën): pesou-se 1,784 g do sal seco em estufa a 120 °C por pelo menos uma hora, transfere-se quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL e completa-se à marca. Essa solução apresenta concentração de 0,0167  $\text{mol L}^{-1}$ ;
- s) Solução de iodeto de potássio 10 % ( $\text{m V}^{-1}$ ) (Synth): pesar 25 g do sólido e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL. Guardar em frasco âmbar e bem tampado;

- t) Solução indicadora de amido solúvel, 1 % (m V<sup>-1</sup>) (Quimibrás): dissolver 1 g do sólido em aproximadamente 80 mL de água quente. Deixar esfriar, adicionar 20 mL de iodeto de potássio a 10 % e guardar em geladeira;
- u) Solução de tiosulfato de sódio pentaidratado (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O) (Quimibrás): pesar 3,1024 g do sólido, transferir quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL e completar à marca. Essa solução apresenta concentração aproximada de 0,025 mol L<sup>-1</sup>. Armazenar em frasco âmbar e em geladeira por três meses ou até percepção do crescimento de fungos. Aconselhável repadronizar com iodato e iodeto de potássio em meio ácido a cada mês, para verificação. Detalhes desse procedimento podem ser verificados no Apêndice VI;
- v) Solução estoque de iodo (I<sub>2</sub>) ressublimado, aproximadamente 0,0125 mol L<sup>-1</sup> (Merck): em um béquer de 250 mL, adicionar entre 150 - 200 mL da solução de KI a 10 % (m V<sup>-1</sup>) e 1,6 g de iodo ressublimado, homogeneizando até total dissolução. Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL e completar à marca. Determinar a exata concentração com solução padronizada de tiosulfato de sódio. Detalhes desse procedimento podem ser consultados no Apêndice VI;
- w) Solução estoque de sulfeto de sódio aproximadamente 1000 mg L<sup>-1</sup> em S<sup>2-</sup> (Synth): devido a sua alta higroscopicidade, é comum verificar sobre o sólido de Na<sub>2</sub>S · 9 H<sub>2</sub>O, a formação de uma camada líquida escura, composta por água, impurezas, polissulfetos, politionatos e sulfatos, resultantes da oxidação promovida pelo oxigênio presente no ar. Para o preparo da solução 1000 mg L<sup>-1</sup> em sulfeto (S<sup>2-</sup>), colher alguns cristais submersos nessa porção líquida indesejável, lavá-los com água desaerada, decantar a água de lavagem e pesar em um béquer aproximadamente 3,750 g do sólido lavado (0,499 g em S<sup>2-</sup>), solubilizando-o e transferindo-o quantitativamente para balão volumétrico de 500 mL, completando à marca. Armazenar essa solução em frasco de plástico escuro, deixando um mínimo de espaço vazio entre a superfície do líquido e a tampa do frasco (*headspace*), vedar com fita de teflon Parafilm e refrigerar. Essa solução necessitará de repadronização diária (APHA, AWWA, WEF, 1998). Detalhes desse procedimento podem ser vistos no Apêndice VI;

- x) Solução para preenchimento do EIS de sulfetos: preparar solução de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) (Ecibra) a 10 % m  $\text{V}^{-1}$ , o que corresponde a aproximadamente 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;

OBS: todas as vidrarias utilizadas no preparo dos reagentes, bem como nas digestões de amostra são previamente descontaminadas em banho de  $\text{HNO}_3$  10 % e água ultrapura tipo Milli-Q.

## 2. Materiais e equipamentos:

- a) Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC), Shimadzu, 5000A, interfaceado a microcomputador;
- b) Espectrômetro de fluorescência atômica do vapor frio de mercúrio, Brooks Rand, CVAFS III;
- c) Espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama, Perkin-Elmer, AAnalyst 300;
- d) Localizador GPS, Garmin , 45 XL;
- e) Capela com fluxo laminar horizontal, Veco, classe 100;
- f) Balança digital Ohaus, Explorer, com três casas decimais;
- g) Estufa para secagem de sólidos em ampla faixa de temperatura, Fanem, 315 SE;
- h) Desionizador de água Millipore, Milli-Q Académic;
- i) Destilador de água, Fanem;
- j) Bloco digestor em aço para tubos micro, Quimis;
- k) Banho de ultra-som, Thornton;
- l) Temporizador, LPL Enlarging AE Timer, AE-100;
- m) Gerador de tensão, Staco Energy Products Co, 3PN1010B;
- n) Refrigerador para armazenamento de amostras a 4°C, FRIOLIDER, industrial;
- o) Micropipetas, Jencons, Sealpette;
- p) Bomba de vácuo Fanem, Dia Pump;

- q) Sistema de filtração Millipore, em policarbonato, com filtros mistos de éster de celulose, Millipore, com 47 mm de diâmetro e retenção para partículas de 0,45 $\mu$ m;
- r) Linha de gases abastecida com cilindros de argônio e nitrogênio;
- s) Regulador micrométrico de vazão, Key Instruments e fluxímetro com esfera de aço, Aalborg;
- t) Seringa de vidro com capacidade de 20 mL, Becton Dickinson;
- u) Programas computacionais para tratamento estatístico dos dados a serem obtidos;
- v) Areia de quartzo, recoberta com ouro, Brooks Rand, AF24 e lã de quartzo;
- w) Eletrodo íon seletivo (EIS) combinado para prata e sulfetos (Ag/S), Cole Parmer, cód. 27502-41, faixa de trabalho 32.000 – 0,003 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>, inclinação ou coeficiente angular (“*slope*”) de 26  $\pm$  2 mV por década de concentração (20-25 °C);
- x) Medidor de íons, Thermo Orion, 900A;
- y) Agitador magnético, marca FANEM;
- z) Sistema de extração e separação de fase dos sulfetos volatilizáveis por ácidos;

Além dos itens elencados acima, vidrarias de grau analítico, comuns em laboratório e material de coleta, acondicionamento e preservação de amostras também foram utilizados.

## APÊNDICE II – Testes de recuperação de sulfetos por adição de padrão com EIS:

- Teste nº 1: já apresentado no Capítulo “Resultados e Discussão”.
- Teste nº 2:

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 800  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão com concentração de  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ . Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. Concentração final a ser recuperada:  **$1,02 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$**  (repetição das condições do teste nº 1). Concentração efetivamente recuperada:  $1,15 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ .

Os dados de diferença de potencial elétrico e a curva de resposta do eletrodo para o teste nº 2, construída a partir de 20 adições de 100  $\mu\text{L}$  da solução estoque  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$  ( $12,8 \mu\text{g S}^{2-}$ ) a 100 mL de SAOB podem ser vistos na Tabela II.1 e Figura II.1 respectivamente.

Tabela II.1: Curva de resposta potenciométrica para o teste nº 2 de recuperação do extrator de sulfetos.

Padrão <sup>a</sup>	E  (mV)						
100	717,8	600	741,6	1100	749,6	1600	754,5
200	727,1	700	743,7	1200	750,7	1700	755,2
300	732,5	800	745,5	1300	751,8	1800	755,9
400	736,3	900	747,0	1400	752,7	1900	756,6
500	739,2	1000	748,4	1500	753,6	2000	757,3

a. volumes aditivos de padrão em  $\mu\text{L}$ . Concentração do padrão:  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$

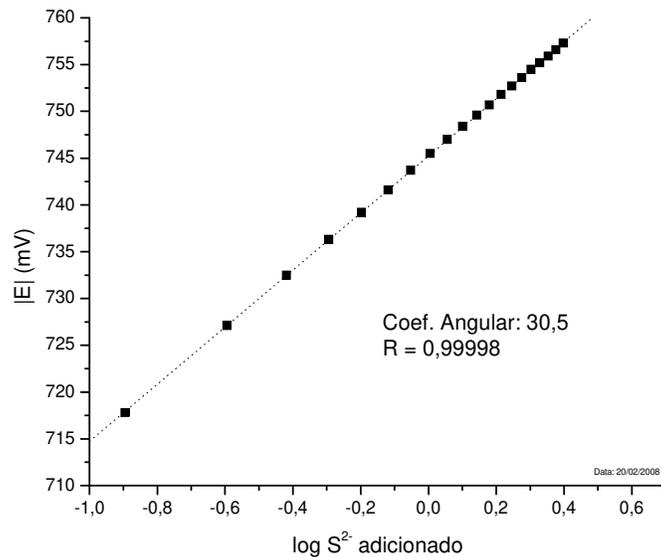


Figura II.1: Curva de resposta do EIS de sulfeto no teste de recuperação nº 2 do sistema extrator.

A faixa da curva de resposta foi de 0,13 – 2,5 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup> e os dados das 5 adições de 1000 µL de padrão (127,5 µg S<sup>2-</sup>) à amostra após extração podem ser vistos na Tabela II.2.

Tabela II.2.: Adições múltiplas de padrão no teste nº 2 de recuperação de sulfetos

Adições	E  (mV)
0	745,7
1	756,0
2	761,5
3	765,3
4	768,1
5	770,4

As porcentagens de recuperação calculadas foram: 105 % (adição única de 1000 µL de solução padrão), 109 % (adição única de 4000 µL de solução de padrão) e 113 % (adição múltipla de padrão).

- Teste nº 3:

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 400  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão com concentração de  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ . Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. Concentração final a ser recuperada:  **$0,51 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$** . Concentração efetivamente recuperada:  $0,48 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ .

Os dados de diferença de potencial elétrico e a curva de resposta do eletrodo para o Teste nº 3, construída a partir de 20 adições de 50  $\mu\text{L}$  da solução estoque  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$  ( $6,4 \mu\text{g S}^{2-}$ ) a 40 mL de SAOB podem ser vistos na Tabela II.3. e Figura II.2. respectivamente.

Tabela II.3.: Curva de resposta potenciométrica para o teste nº 3 de recuperação do extrator de sulfetos

Padrão <sup>a</sup>	E  (mV)						
50	721,8	300	745,3	550	752,9	800	757,6
100	731,0	350	747,2	600	754,0	850	758,4
150	736,3	400	749,0	650	755,1	900	759,0
200	740,0	450	750,6	700	756,0	950	759,6
250	742,9	500	751,9	750	756,9	1000	760,1

a. volumes aditivos de padrão em  $\mu\text{L}$ . Concentração do padrão:  $127,49 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$

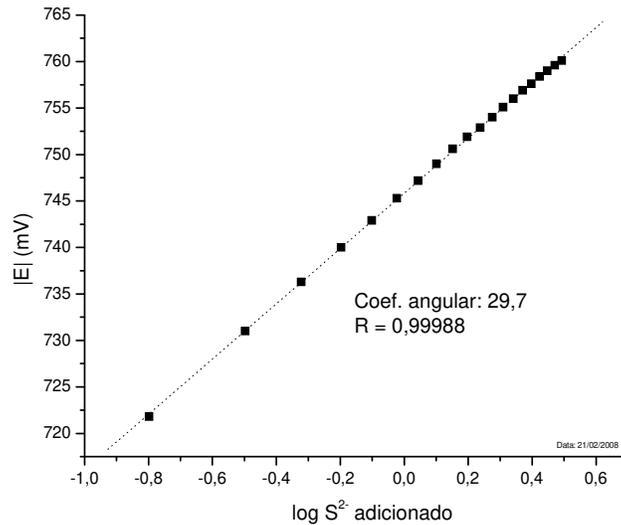


Figura II.2.: Curva de resposta do EIS de sulfeto no teste de recuperação nº 3 do sistema extrator.

A faixa da curva de resposta foi de 0,16 – 3,1 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup> e os dados das 5 adições de 1000 µL de padrão (127,5 µg S<sup>2-</sup>) à amostra após extração podem ser vistos na Tabela II.3.

Tabela II.3.: Adições múltiplas de padrão no teste nº 3 de recuperação de sulfetos

Adições	E  (mV)
0	737,2
1	754,0
2	760,9
3	765,3
4	768,5
5	771,0

As porcentagens de recuperação calculadas foram: 92 % (adição única de 1000 µL de solução padrão), 93 % (adição única de 4000 µL de solução de padrão) e 95 % (adição múltipla de padrão).

- Teste nº 4:

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 40  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão com concentração de  $1224 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ . Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de  $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. Concentração final a ser recuperada: **0,49 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>**. Concentração efetivamente recuperada:  $0,46 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ .

Os dados de diferença de potencial elétrico e a curva de resposta do eletrodo para o teste nº 4, construída a partir de 30 adições de 20  $\mu\text{L}$  da solução estoque ( $1224 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ ) a 100 mL de SAOB podem ser vistos na Tabela II.4. e Figura II.3. respectivamente.

Tabela II.4.: Curva de resposta potenciométrica para o teste nº 4 de recuperação do extrator de sulfetos

Padrão <sup>a</sup>	E  (mV)						
20	705,1	180	734,3	340	742,0	500	746,8
40	712,8	200	735,7	360	742,7	520	747,3
60	718,6	220	736,7	380	743,5	540	747,9
80	723,1	240	737,8	400	744,2	560	748,3
100	726,3	260	738,9	420	744,7	580	748,8
120	728,7	280	739,9	440	745,2	600	749,2
140	730,9	300	740,5	460	745,7		
160	732,7	320	741,3	480	746,3		

a. volumes aditivos de padrão em  $\mu\text{L}$ . Concentração do padrão:  $1224 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$

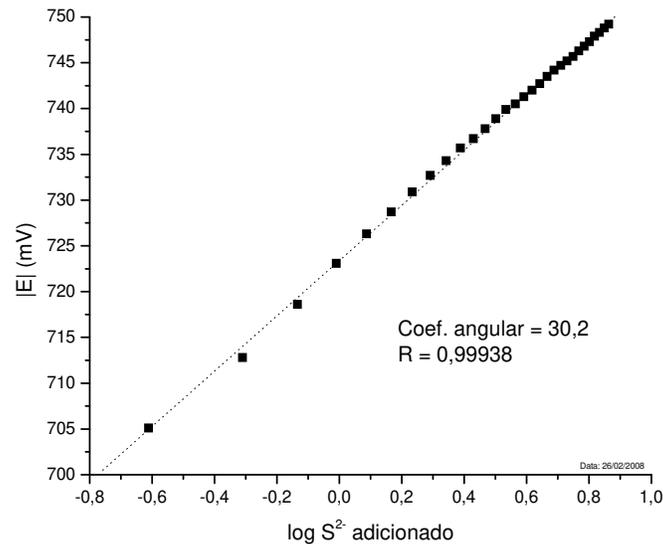


Figura II.3.: Curva de resposta do EIS de sulfeto no teste de recuperação nº 4 do sistema extrator.

A faixa da curva de resposta foi de 0,24 – 4,9 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup> e os dados das 5 adições de 100 µL de padrão (122 µg S<sup>2-</sup>) à amostra após extração podem ser vistos na Tabela II.5.

Tabela II.5.: Adições múltiplas de padrão no teste nº 4 de recuperação de sulfetos

Adições	E  (mV)
0	713,8
1	730,9
2	737,9
3	742,5
4	746,0
5	748,6

As porcentagens de recuperação calculadas foram: 93 % (adição única de 100 µL de solução padrão), 94 % (adição única de 400 µL de solução de padrão) e 94 % (adição múltipla de padrão).

- Teste nº 5:

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 80  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão com concentração de 1224  $\text{mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$ . Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de HCl 6  $\text{mol L}^{-1}$ , sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. Concentração final a ser recuperada: **0,98  $\text{mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$** . Concentração efetivamente recuperada: 0,88  $\text{mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$ .

A curva de resposta do eletrodo para o teste nº 5 foi a mesma utilizada no teste nº 4 e os dados das 5 adições de 100  $\mu\text{L}$  de padrão (122  $\mu\text{g S}^{2-}$ ) à amostra após extração podem ser vistos na Tabela II.6.

Tabela II.6.: Adições múltiplas de padrão no teste nº 5 de recuperação de sulfetos

Adições	E  (mV)
0	722,1
1	733,3
2	739,4
3	743,5
4	746,6
5	749,1

As porcentagens de recuperação calculadas foram: 93 % (adição única de 100  $\mu\text{L}$  de solução padrão), 91 % (adição única de 400  $\mu\text{L}$  de solução de padrão) e 90 % (adição múltipla de padrão).

- Teste nº 6:

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 80  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão com concentração de 1224  $\text{mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$ . Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de HCl 6  $\text{mol L}^{-1}$ , sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. Concentração final a ser recuperada: **0,98  $\text{mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$** . Concentração efetivamente recuperada: 1,01  $\text{mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$ .

Os dados de diferença de potencial elétrico e a curva de resposta do eletrodo para o teste nº 6, construída a partir de 20 adições de 50  $\mu\text{L}$  da solução estoque 1224  $\text{mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$  ( $61,2 \mu\text{g S}^{2-}$ ) a 100 mL de SAOB podem ser vistos na Tabela II.7. e Figura II.4., respectivamente.

Tabela II.7.: Curva de resposta potenciométrica para o teste nº 6 de recuperação do extrator de sulfetos

Padrão <sup>a</sup>	E  (mV)						
50	716,7	300	740,6	550	748,4	800	753,3
100	726,0	350	742,6	600	749,6	850	754,1
150	731,4	400	744,4	650	750,6	900	754,9
200	735,2	450	745,7	700	751,6	950	755,6
250	738,2	500	747,1	750	752,5	1000	756,2

a. volumes aditivos de padrão em  $\mu\text{L}$ . Concentração do padrão:  $1224 \text{ mg S}^{2-} \text{L}^{-1}$

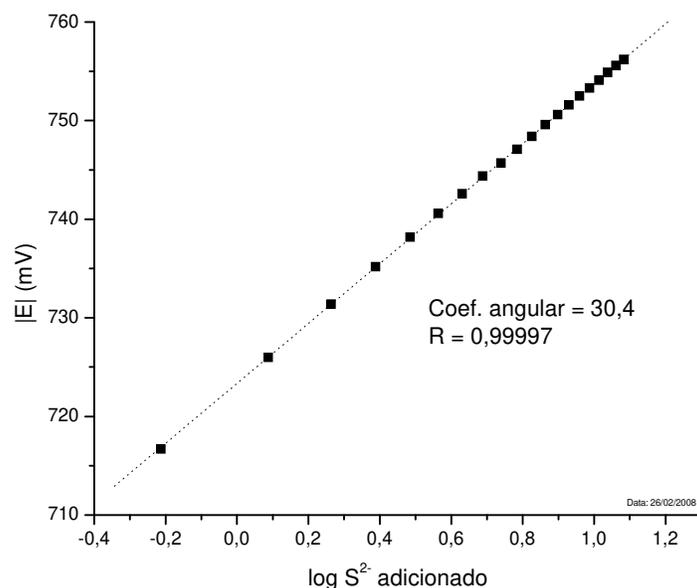


Figura II.4.: Curva de resposta do EIS de sulfeto no teste de recuperação nº 6 do sistema extrator.

A faixa da curva de resposta foi de 0,61 – 12,1 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup> e os dados das 5 adições de 100 µL de padrão (122 µg S<sup>2-</sup>) à amostra após extração podem ser vistos na Tabela II.8.

Tabela II.8.: Adições múltiplas de padrão no teste nº 6 de recuperação de sulfetos

Adições	E  (mV)
0	723,1
1	733,9
2	739,7
3	737,7
4	746,7
5	749,1

As porcentagens de recuperação calculadas foram: 99 % (adição única de 100 µL de solução padrão), 100 % (adição única de 400 µL de solução de padrão) e 103 % (adição múltipla de padrão).

- Teste nº 7:

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 200 µL de uma solução padrão com concentração de 1224 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>. Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. Concentração final a ser recuperada: **2,45 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>**. Concentração efetivamente recuperada: 4,90 mg S<sup>2-</sup> L<sup>-1</sup>.

A curva de resposta foi a mesma utilizada no teste nº 6 e os dados das 5 adições de 100 µL de padrão (122 µg S<sup>2-</sup>) à amostra após extração podem ser vistos na Tabela II.9.

Tabela II.9.: Adições múltiplas de padrão no teste nº 7 de recuperação de sulfetos

Adições	E  (mV)
0	745,4
1	749,5
2	752,1
3	753,8
4	755,4
5	756,7

As porcentagens de recuperação calculadas foram: 137 % (adição única de 100  $\mu\text{L}$  de solução padrão), 176 % (adição única de 400  $\mu\text{L}$  de solução de padrão) e 200 % (adição múltipla de padrão).

- Teste nº 8:

Em 100 mL de água desaerada foram adicionados 140  $\mu\text{L}$  de uma solução padrão com concentração de  $1080 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ . Em seguida a solução foi acidificada com 20 mL de HCl  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo os sulfetos desprendidos recolhidos em 100 mL de tampão SAOB. Concentração final a ser recuperada:  **$1,51 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$** . Concentração efetivamente recuperada:  $2,07 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$ .

Os dados de diferença de potencial elétrico e a curva de resposta do eletrodo para o teste nº 8, construída a partir de 20 adições de 50  $\mu\text{L}$  da solução estoque  $1080 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$  ( $54 \mu\text{g S}^{2-}$ ) a 100 mL de SAOB podem ser vistos na Tabela II.10 e Figura II.5., respectivamente.

Tabela II.10.: Curva de resposta potenciométrica para o teste nº 8 de recuperação do extrator de sulfetos

Padrão <sup>a</sup>	E  (mV)						
50	715,8	300	740,5	550	748,5	800	753,2
100	725,9	350	742,6	600	749,6	850	754,0
150	731,2	400	744,3	650	750,6	900	754,6
200	735,1	450	745,9	700	751,5	950	755,3
250	738,2	500	747,2	750	752,3	1000	756,0

a. volumes aditivos de padrão em  $\mu\text{L}$ . Concentração do padrão:  $1080 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$

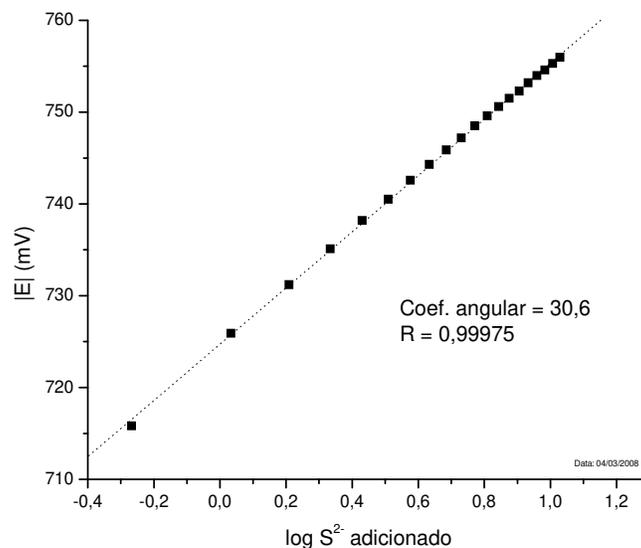


Figura II.5.: Curva de resposta do EIS de sulfeto no teste de recuperação nº 8 do sistema extrator.

A faixa da curva de resposta foi de  $0,54 - 10,7 \text{ mg S}^{2-} \text{ L}^{-1}$  e os dados das 5 adições de  $100 \mu\text{L}$  de padrão ( $108 \mu\text{g S}^{2-}$ ) à amostra após extração podem ser vistos na Tabela II.11.

Tabela II.11.: Adições múltiplas de padrão no teste nº 8 de recuperação de sulfetos

Adições	E  (mV)
0	731,5
1	738,2
2	742,2
3	745,2
4	747,5
5	749,3

As porcentagens de recuperação calculadas foram: 109 % (adição única de 100  $\mu$ L de solução padrão), 126 % (adição única de 400  $\mu$ L de solução de padrão) e 137 % (adição múltipla de padrão).

### APÊNDICE III – Determinação de sulfetos por adição de padrão com EIS:

O método da adição de padrão é freqüentemente utilizado quando se deseja eliminar o efeito matriz de determinada amostra, assim como naqueles casos em que a potenciometria direta apresenta baixa robustez. A adição múltipla de padrão é preferível à adição única de padrão, garantindo maior precisão. Para assegurar o sucesso da técnica, deve-se fazer com que as adições incrementem a concentração do analito presente na amostra desconhecida em 1,5 a 3 vezes sua concentração original (HARRIS, 2007).

Na maioria das técnicas analíticas, os modelos de calibração utilizados são lineares na faixa de trabalho desejada e relacionam diretamente a concentração com o sinal analítico obtido como, por exemplo, na espectrometria de absorção atômica. Com isso, no momento de se empregar a técnica das adições múltiplas de padrão, basta construir um gráfico onde o eixo das abscissas represente as concentrações de padrão do analito adicionado e o das ordenadas, o sinal analítico. O coeficiente linear da reta é o ponto onde o sinal analítico se deve apenas à concentração do analito originalmente na amostra, sem adição de padrão, e é também um ponto do gráfico, ou seja,  $x = 0$  e  $y =$  sinal analítico da amostra antes das adições de padrão.

O problema em se trabalhar com potenciometria consiste no fato de que a curva analítica é construída relacionando-se o logaritmo das concentrações com o sinal analítico, no caso, diferença de potencial elétrico (d.d.p.). Dessa maneira, não é possível fazer um gráfico de adição de padrão relacionando-se diretamente a d.d.p. (eixo y) com o  $\log C$  (eixo x), já que o logaritmo de zero matematicamente não existe e, portanto, não é possível se adicionar à reta o ponto correspondente ao sinal analítico antes das adições de padrão.

Portanto, deve-se utilizar uma relação matemática um pouco diferente da usual, baseada na equação de Nernst:

$$E = k + \beta \left( \frac{RT \ln 10}{nF} \right) \log[X] \quad (a)$$

sendo:  $E$  = diferença de potencial elétrico entre indicador-referência (V);  
 $[X]$  = concentração do analito;  
 $k, \beta$  = constantes típicas de cada eletrodo. Se a resposta é Nernstiniana, então  $\beta = 1$ ;  
 $R$  = constante universal dos gases ( $8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );  
 $T$  = temperatura em graus Kelvin (298,15 K);  
 $n$  = carga da espécie de interesse a ser detectada;  
 $F$  = constante de Faraday ( $9,648534 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ )

O termo  $\beta \left( \frac{RT \ln 10}{nF} \right)$  da equação (a) é chamado simplesmente de  $S$  ("slope") e corresponde ao coeficiente angular da curva analítica (inclinação) quando se relaciona  $E$  com  $\log[X]$ . Para os íons monovalentes ( $n = 1$ ),  $S = 0,05916 \text{ V}$ .

Simplificadamente, pode-se admitir então que a equação de Nernst é:

$$E = k + S \cdot \log[X] \quad (b)$$

Por convenção, será adotado que  $V_o$  é o volume inicial da amostra cuja concentração,  $C_x$ , se quer determinar. O volume de padrão adicionado será identificado por  $V_s$ , e a concentração do padrão será  $C_s$ . Portanto, pode-se descrever que a concentração total do analito na amostra após a adição de padrão é:

$$\frac{(V_o \cdot C_x + V_s \cdot C_s)}{(V_o + V_s)} \quad (c)$$

podendo substituir o termo  $[X]$  na equação de Nernst:

$$E = k + S \cdot \log \left( \frac{V_o \cdot C_x + V_s \cdot C_s}{V_o + V_s} \right) \quad (d)$$

Procedendo-se os devidos arranjos matemáticos, tem-se que:

$$\frac{E}{S} - \frac{k}{S} = \log\left(\frac{V_o.Cx + V_s.Cs}{V_o + V_s}\right)$$

$$10^{\left(\frac{E-k}{S}\right)} = \frac{(V_o.Cx + V_s.Cs)}{(V_o + V_s)}$$

$$\frac{10^{\frac{E}{S}}}{10^{\frac{k}{S}}} = \frac{(V_o.Cx + V_s.Cs)}{(V_o + V_s)}$$

Portanto:

$$(V_o + V_s).10^{\frac{E}{S}} = V_o.Cx.10^{\frac{k}{S}} + 10^{\frac{k}{S}}.Cs.V_s \quad (e)$$

Um gráfico de  $(V_o + V_s).10^{\frac{E}{S}}$  em função de  $V_s$  apresentará um coeficiente angular igual a  $10^{\frac{k}{S}}.Cs$  e um coeficiente linear igual a  $V_o.Cx.10^{\frac{k}{S}}$ . O intercepto no eixo x ( $V_i$ ) será encontrado atribuindo-se valor zero ao eixo y. De posse desse valor e mais de  $Cs$  e  $V_o$ , calcula-se  $Cx$ :

$$V_i = -\frac{V_o.Cx.10^{\frac{k}{S}}}{Cs.10^{\frac{k}{S}}} \quad (f)$$

Rearranjando:

$$Cx = -\frac{(V_i).(Cs)}{V_o} \quad (g)$$

Os cálculos para a adição única de padrão são mais simples. Porém, como já exposto acima, a adição múltipla geralmente fornece resultados mais precisos.

Na adição única de padrão em potenciometria, deve-se construir uma equação de Nernst para a solução de concentração desconhecida, uma outra para a solução após receber a adição de padrão e, em seguida, subtrair uma da outra. Para um ânion divalente, como é o caso do  $S^{2-}$ , as seguintes equações seriam utilizadas:

$$E_1 = k - S \cdot \log[A^{2-}]_1 \quad (h)$$

$$E_2 = k - S \cdot \log[A^{2-}]_2 \quad (i)$$

Admitindo-se que a concentração do analito antes da adição ( $[A^{2-}]_1$ ) pode ser escrita como sendo  $\frac{x}{V_o}$  e, depois da adição ( $[A^{2-}]_2$ ) como sendo  $\frac{x + (V_s \cdot C_s)}{V_o + V_s}$ , a expressão obtida pela subtração das duas equações acima será:

$$|\Delta E| = -S \cdot \log \left( \frac{\frac{x}{V_o}}{\frac{x + (V_s \cdot C_s)}{V_o + V_s}} \right) \quad (j)$$

sendo:

$|\Delta E|$  = módulo da variação de potencial (mV)

S = inclinação ou resposta do eletrodo (mV)

x = número de moles do analito

$V_o$  = volume inicial da amostra, antes da adição (L)

$V_s$  = volume da adição de padrão (L)

$C_s$  = concentração da solução de padrão ( $\text{mol L}^{-1}$ )

Ao se utilizar a expressão (j), resultará no final o número de mol do analito. Então, basta dividi-lo pelo volume inicial da amostra antes da adição de padrão para se obter a concentração na amostra original ( $C_x$ ):

$$C_x = \frac{-V_o \cdot V_s \cdot C_s \cdot 10^{\left(\frac{\Delta E}{-S}\right)}}{(V_o)^2 \cdot 10^{\left(\frac{\Delta E}{-S}\right)} - (V_o)^2 - (V_o \cdot V_s)} \quad (l)$$

Com relação ainda a adição única de padrão, há uma sugestão de cálculo um pouco diferente, mas equivalente ao apresentado por Harris (2007), em APHA, AWWA e WEF (1998). Esta última recomenda adotar a seguinte equação matemática

adaptada, para o cálculo da concentração do analito em uma amostra desconhecida, pelo método da adição de padrão:

$$C_x = \frac{f \cdot C_s}{(1 + f) \cdot 10^{\frac{|\Delta E|}{S}} - 1} \quad (m)$$

sendo:

$C_x$  = concentração do analito na amostra ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_s$  = concentração da solução de padrão ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$|\Delta E|$  = módulo da diferença de potencial na amostra antes e depois da adição (mV);

$S$  = inclinação ou resposta do eletrodo (mV);

$f$  = razão do volume da adição de padrão para o volume da amostra;

Independentemente do cálculo a ser usado na adição de padrão, deve-se antes construir uma curva de resposta, fora da matriz amostral, relacionando o logaritmo da concentração das adições de padrão pelo módulo do potencial elétrico correspondente, sempre na faixa de trabalho mais adequada. A sensibilidade do eletrodo é função, entre outras coisas, do próprio uso e, portanto, uma avaliação da sensibilidade deve ser feita sempre antes de qualquer experimento com as amostras de interesse.

## APÊNDICE IV - Valores individuais dos metais extraídos simultaneamente (MES):

Tabela IV.1: Resultados de MES obtidos nas amostras de sedimento coletadas em 20/05/08

Amostras	MES ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )					Cr
	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	
CLP - perfil 1 - 0-6 cm	< 0,03	< 0,08	< 0,03	0,04	< 0,13	0,28
CLP - perfil 1 - 6-12 cm	< 0,03	0,22	< 0,03	0,05	< 0,17	0,29
CLP - perfil 1 - 12-18 cm	< 0,03	< 0,09	< 0,03	0,05	< 0,15	0,32
CLP - perfil 1 - 18-21 cm	< 0,03	< 0,07	< 0,03	0,05	< 0,12	0,34
CLP - perfil 2 - 0-6 cm	0,05	0,25	< 0,03	0,05	< 0,16	0,22
CLP - perfil 2 - 6-12 cm	0,05	0,34	< 0,03	0,06	< 0,16	0,35
CLP - perfil 2 - 12-18 cm	0,03	0,20	< 0,03	0,04	< 0,16	0,24
CLP - perfil 2 - 18-24 cm	0,03	0,14	< 0,03	0,03	< 0,16	0,20
CLP - perfil 2 - 24-30 cm	0,07	0,22	< 0,03	0,06	< 0,16	0,30
CLP - perfil 2 - 30-36 cm	0,05	0,24	< 0,03	0,06	< 0,16	0,32
CLP - perfil 2 - 36-42 cm	0,08	0,31	< 0,03	0,07	< 0,16	0,39
CLP - perfil 2 - 42-48 cm	0,09	0,30	< 0,03	0,06	< 0,16	0,34
FP - perfil 1 - 0-5 cm	0,04	0,45	< 0,03	0,02	< 0,12	0,17
FP - perfil 1 - 5-11cm	< 0,03	0,61	< 0,03	0,01	< 0,12	< 0,13
FP - perfil 1 - 11-17cm	< 0,03	0,15	< 0,03	0,01	< 0,12	< 0,12
FP - perfil 1 - 17-23 cm	< 0,03	0,13	< 0,03	0,01	< 0,12	< 0,14
FP - perfil 1 - 23-29 cm	< 0,03	0,21	< 0,03	0,02	< 0,12	< 0,20
FP - perfil 2 - 0-2 cm	0,06	0,43	< 0,03	0,03	< 0,14	0,18
FP - perfil 2 - 2-8 cm	0,07	0,84	< 0,03	0,06	0,19	0,33
FP - perfil 2 - 8-14 cm	< 0,03	0,33	< 0,03	0,03	< 0,18	< 0,18
FP - perfil 2 - 14-20 cm	0,05	0,54	< 0,03	0,04	< 0,14	0,19
FP - perfil 2 - 20-26 cm	0,05	0,48	< 0,03	0,04	< 0,14	0,17
FP - perfil 2 - 26-32 cm	0,03	0,16	< 0,03	0,01	< 0,14	< 0,14
FP - perfil 2 - 32-38 cm	0,08	0,15	< 0,03	0,02	< 0,15	< 0,15
FP - perfil 2 - 38-44 cm	< 0,03	0,23	< 0,03	0,02	< 0,11	< 0,11
FP brejo - perfil 1 - 0-3 cm	0,10	1,56	< 0,02	0,11	0,44	0,50
FP brejo - perfil 1 - 3-9 cm	< 0,18	1,89	< 0,16	0,14	< 0,79	< 0,80
FP brejo - perfil 1 - 9-15 cm	0,14	2,38	< 0,05	0,14	0,78	0,85
FP brejo - perfil 1 - 15-21 cm	0,12	2,26	< 0,05	0,15	0,63	0,77
FP brejo - perfil 1 - 21-27 cm	< 0,18	2,33	< 0,16	0,16	0,80	0,79
FP brejo - perfil 1 - 27-33 cm	0,10	1,77	< 0,06	0,14	0,63	0,69
FP brejo - perfil 1 - 33-39 cm	< 0,12	0,69	< 0,11	0,07	< 0,54	0,24
FP brejo - perfil 2 - 0-3 cm	< 0,14	1,03	< 0,12	0,13	0,68	0,58
FP brejo - perfil 2 - 3-9 cm	< 0,19	1,24	< 0,16	0,15	< 0,82	0,72
FP brejo - perfil 2 - 9-15 cm	< 0,15	1,14	< 0,13	0,15	0,74	0,75
FP brejo - perfil 2 - 15-21 cm	< 0,14	0,69	< 0,12	0,08	< 0,61	< 0,61
FP brejo - perfil 2 - 21-27 cm	< 0,12	0,32	< 0,10	< 0,05	< 0,52	< 0,53

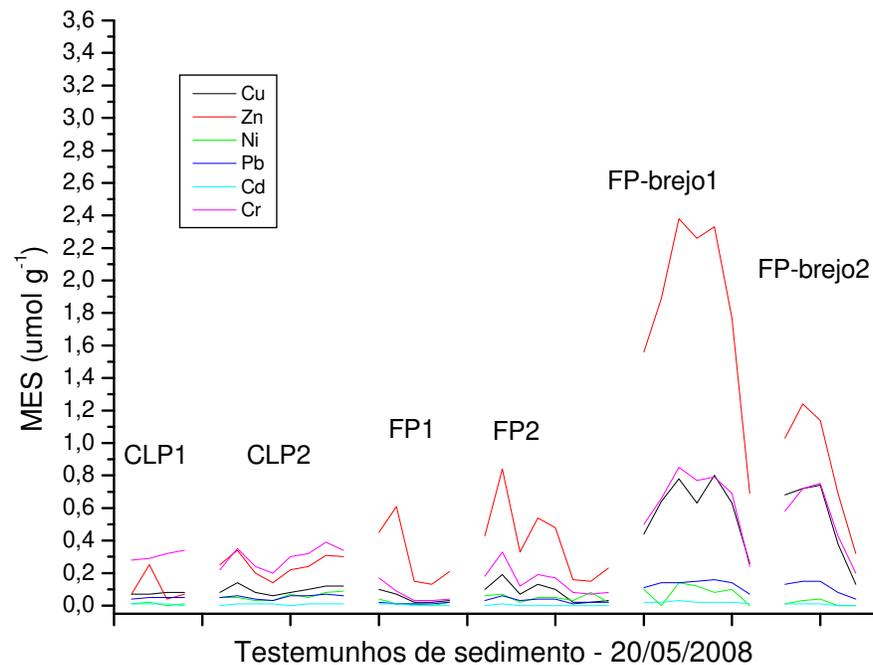


Figura IV.1.: MES para as amostras de 20/05/08.

Tabela IV.2: Resultados de MES obtidos nas amostras de sedimento coletadas em 26/08/08.

Amostras	MES ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )					Cr
	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	
Piraí - perfil 1 - 00-06 cm	0,08	1,10	< 0,05	0,07	0,15	0,27
Piraí - perfil 1 - 06-12 cm	0,10	1,10	< 0,05	0,08	0,15	0,33
Piraí - perfil 1 - 12-18 cm	0,08	0,90	< 0,05	0,07	0,13	0,30
Piraí - perfil 1 - 18-24 cm	0,11	1,30	< 0,05	0,08	0,15	0,35
Piraí - perfil 1 - 24-30 cm	0,13	1,54	< 0,05	0,10	0,15	0,43
Piraí - perfil 1 - 30-36 cm	0,12	1,87	< 0,05	0,10	0,18	0,45
Piraí - perfil 1 - 36-42 cm	0,12	1,63	< 0,05	0,08	0,15	0,26
Piraí - perfil 1 - 42-50 cm	0,08	1,47	< 0,05	0,06	0,08	0,38
Piraí - perfil 2 - 00-06 cm	< 0,05	0,88	< 0,05	0,03	0,08	< 0,24
Piraí - perfil 2 - 06-12cm	0,07	1,72	< 0,05	0,08	0,12	0,29
Piraí - perfil 2 - 12-18 cm	< 0,05	0,88	< 0,05	0,05	0,08	< 0,24
Piraí - perfil 2 - 18-24 cm	< 0,05	0,54	< 0,05	0,04	0,06	< 0,24
Piraí - perfil 2 - 24-30 cm	0,05	1,11	< 0,05	0,07	0,10	< 0,24
Piraí - perfil 2 - 30-36 cm	0,05	0,68	< 0,05	0,10	0,12	0,25
Piraí - perfil 2 - 36-42 cm	0,05	0,55	< 0,05	0,08	0,09	< 0,24

Tabela IV.2: Resultados de MES obtidos nas amostras de sedimento coletadas em 26/08/08 – continuação.

Amostras	MES ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )					Cr
	Ni	Zn	Cd	Pb	Cu	
FP brejo - perfil 1 - 00-06 cm	0,05	0,27	< 0,04	0,03	0,10	< 0,24
FP brejo - perfil 1 - 06-12 cm	0,08	0,37	< 0,04	0,04	0,12	0,26
FP brejo - perfil 1 - 12-18 cm	0,16	0,51	< 0,04	0,05	0,19	0,38
FP brejo - perfil 1 - 18-24 cm	0,16	0,61	< 0,04	0,07	0,19	0,30
FP brejo - perfil 2 - 00-06 cm	0,13	0,63	< 0,04	0,07	0,30	0,43
FP brejo - perfil 2 - 06-12 cm	0,10	0,51	< 0,04	0,06	0,23	0,35
FP brejo - perfil 2 - 12-18 cm	0,09	0,49	< 0,04	0,05	0,19	0,28
FP brejo - perfil 2 - 18-20,5 cm	0,12	0,73	< 0,04	0,08	0,28	0,37
FP - perfil 1 - 00-06 cm	< 0,05	0,40	< 0,05	0,04	0,09	< 0,24
FP - perfil 1 - 06-12 cm	0,06	1,12	< 0,05	0,09	0,26	0,32
FP - perfil 1 - 12-18 cm	< 0,05	0,52	< 0,05	0,05	0,12	< 0,18
FP - perfil 1 - 18-24 cm	0,06	1,45	< 0,05	0,10	0,30	0,34
FP - perfil 1 - 24-30 cm	0,12	0,68	< 0,05	0,05	0,16	< 0,21
FP - perfil 1 - 30-36 cm	0,05	1,21	< 0,05	0,08	0,24	0,29
FP - perfil 1 - 36-42 cm	< 0,05	0,69	< 0,05	0,06	0,15	< 0,21
FP - perfil 2 - 00-06 cm	0,07	1,30	< 0,05	0,07	0,29	0,44
FP - perfil 2 - 06-12 cm	0,14	2,13	< 0,05	0,14	0,47	0,74
FP - perfil 2 - 12-18 cm	< 0,12	1,15	< 0,05	0,09	0,28	0,43
FP - perfil 2 - 18-24 cm	< 0,07	0,34	< 0,05	0,03	0,07	< 0,32
FP - perfil 2 - 24-30 cm	< 0,05	0,53	< 0,05	0,05	0,11	< 0,23
FP - perfil 2 - 30-36 cm	< 0,08	0,54	< 0,05	0,05	0,11	< 0,36
FP - perfil 2 - 36-40 cm	< 0,05	0,17	< 0,05	0,02	0,03	< 0,24
Salto - perfil 1 - 00-06 cm	0,11	1,82	< 0,05	0,21	0,54	0,86
Salto - perfil 1 - 06-12 cm	0,13	1,78	< 0,10	0,19	0,56	0,82
Salto - perfil 1 - 12-18 cm	0,16	2,12	< 0,10	0,25	0,62	1,03
Salto - perfil 1 - 18-24 cm	0,12	1,67	< 0,10	0,21	0,51	0,79
Salto - perfil 2 - 00-06 cm	0,22	2,82	< 0,08	0,21	0,63	0,71
Salto - perfil 2 - 06-12 cm	0,25	3,57	< 0,17	0,21	0,89	0,92
Salto - perfil 2 - 12-18 cm	0,25	2,85	< 0,14	0,18	0,78	0,84
Salto - perfil 2 - 18-24 cm	0,14	1,64	< 0,08	0,13	0,51	0,63
Salto - perfil 2 - 24-30 cm	< 0,16	2,44	< 0,14	0,19	0,53	0,77
CLP - perfil 1 - 00-06 cm	0,03	< 0,08	< 0,03	0,03	0,07	0,15
CLP - perfil 1 - 06-12 cm	0,05	< 0,08	< 0,03	0,04	0,08	0,20
CLP - perfil 1 - 12-18 cm	0,07	< 0,08	< 0,03	0,04	0,08	0,18
CLP - perfil 1 - 18-25 cm	0,03	< 0,08	< 0,03	0,04	0,08	0,22
CLP - perfil 2 - 00-06 cm	0,12	0,31	< 0,04	0,07	0,10	0,30
CLP - perfil 2 - 06-12 cm	0,11	0,32	< 0,04	0,07	0,11	0,31
CLP - perfil 2 - 12-18 cm	0,12	0,36	< 0,04	0,08	0,11	0,33
CLP - perfil 2 - 18-21 cm	0,14	0,33	< 0,04	0,08	0,11	0,33

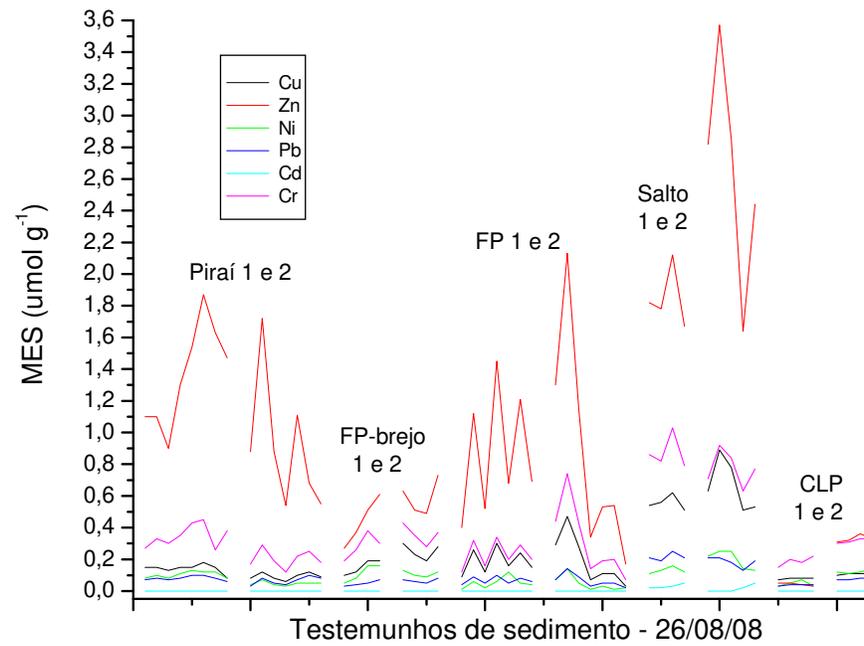


Figura IV.2.: MES para as amostras de 26/08/08.

## APÊNDICE V – Variação dos parâmetros de sedimento com a profundidade:

Nas Figuras V.1 a V.6 podem ser vistas as variações nos valores dos parâmetros MES, SVA, PPI, e HgT para todos os testemunhos de sedimento estudados, de acordo com a profundidade, na coleta de 20/05/2008.

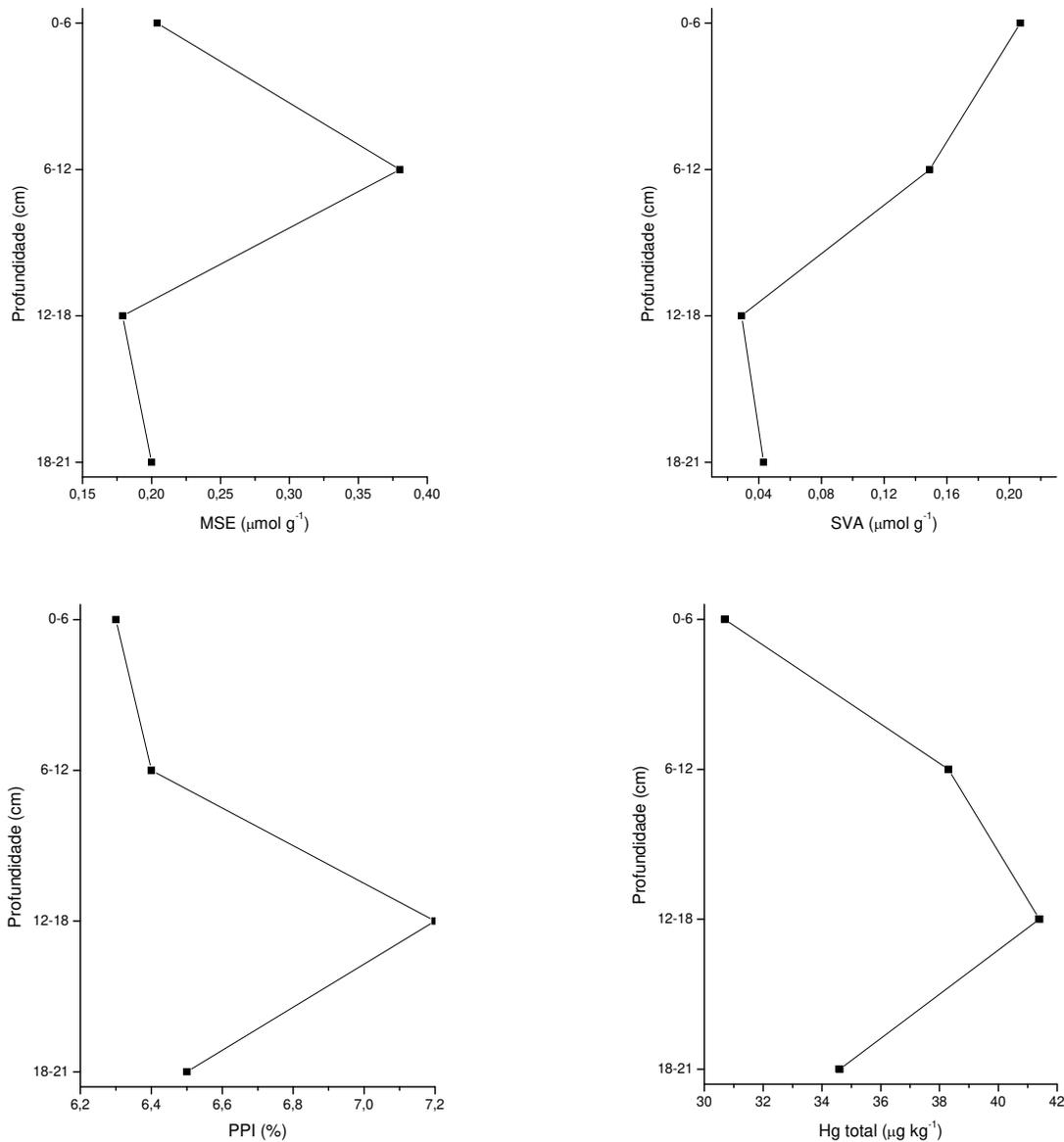


Figura V.1.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho CLP-01, de 20/05/08.

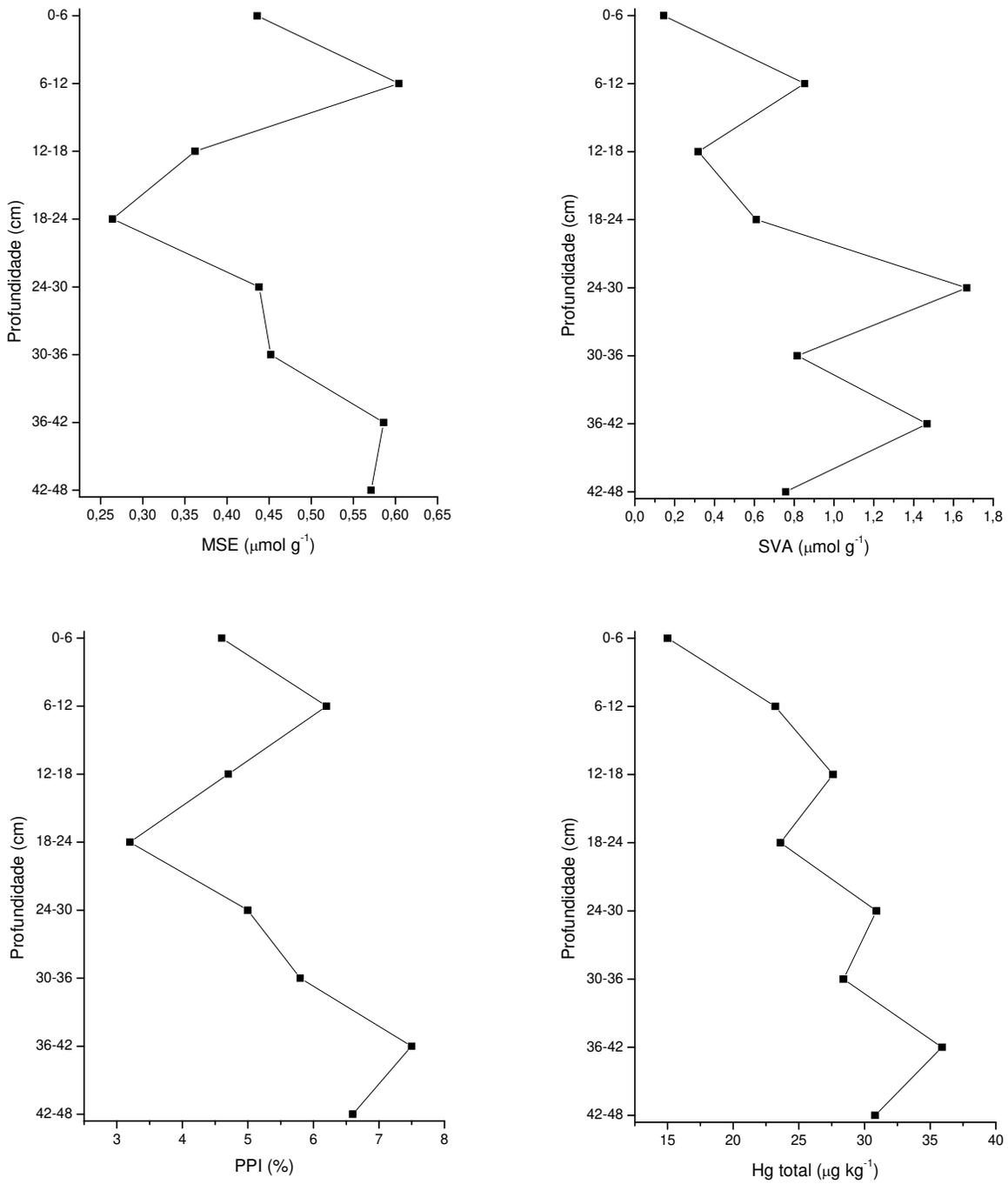


Figura V.2.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho CLP-02, de 20/05/08.

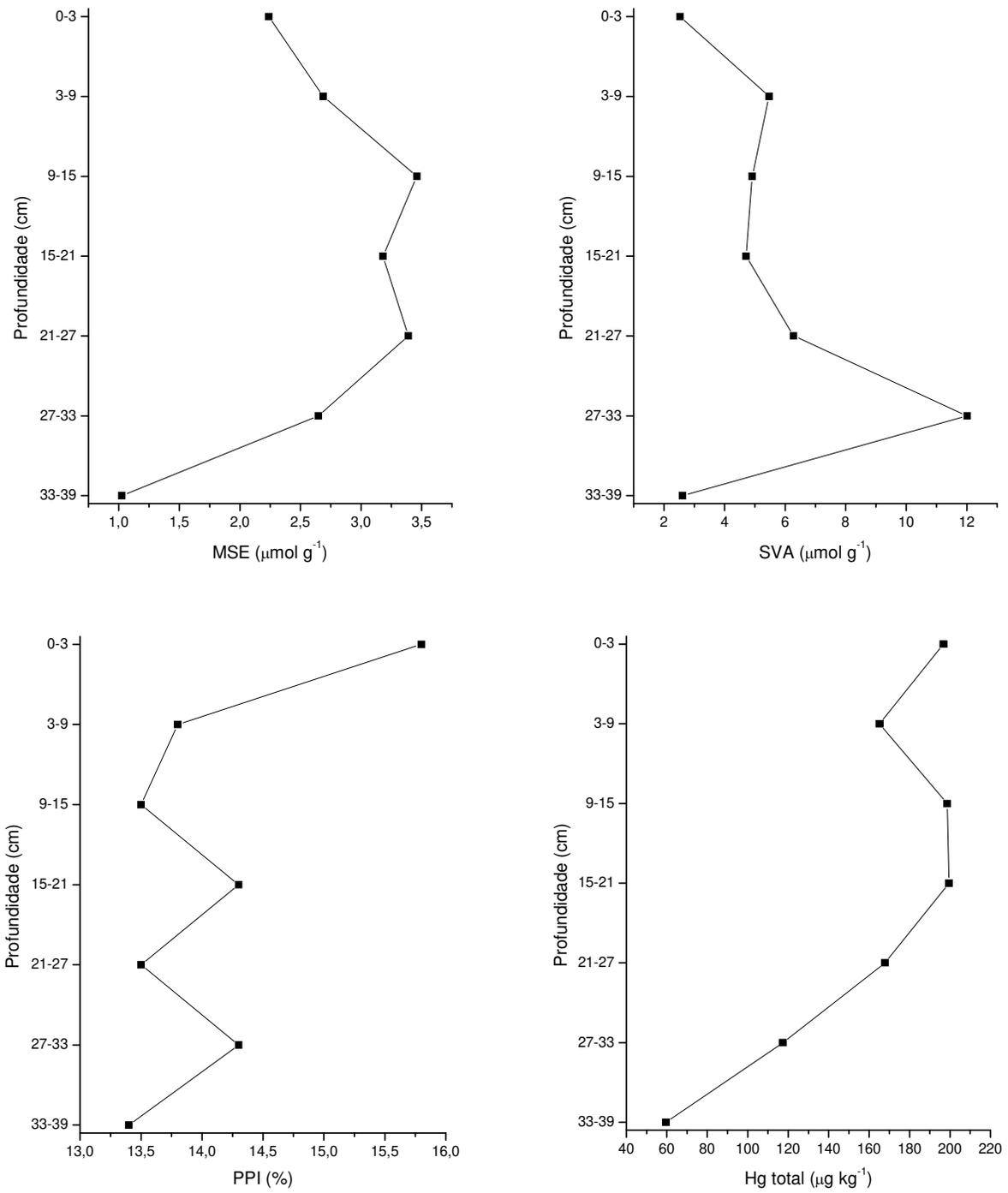


Figura V.3.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-BREJO-01, de 20/05/08.

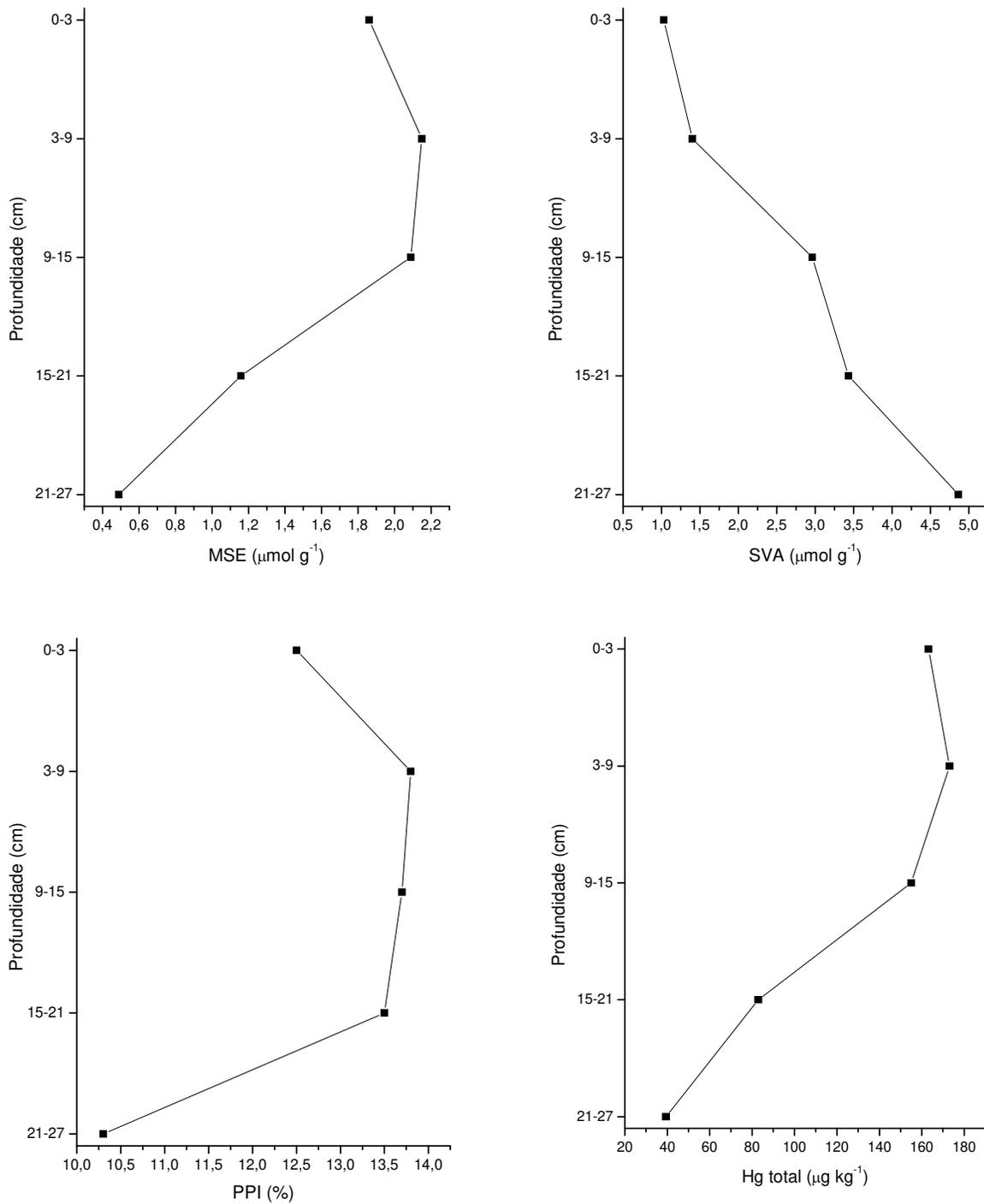


Figura V.4.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-BREJO-02, de 20/05/08.

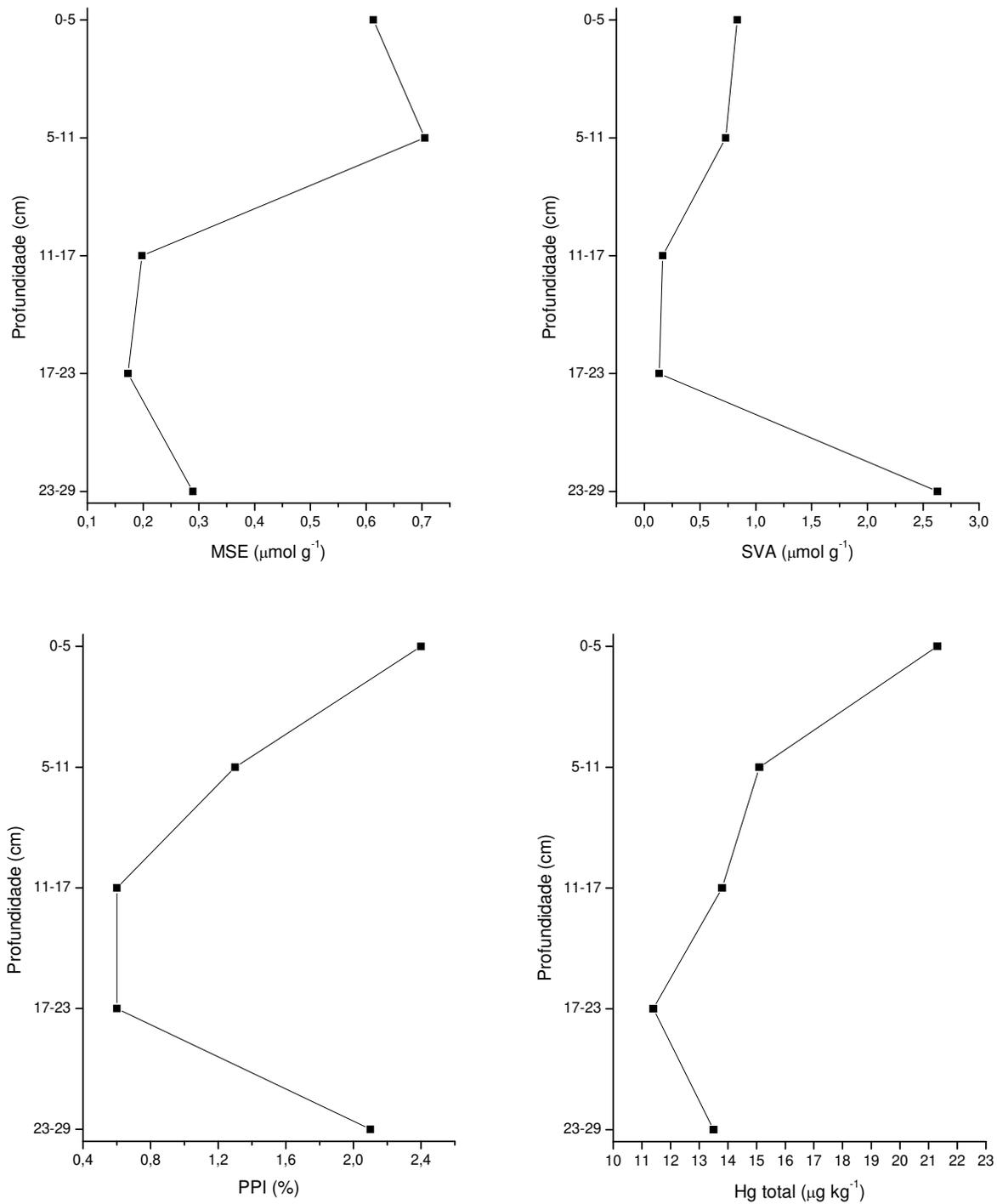


Figura V.5.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-01, de 20/05/08.

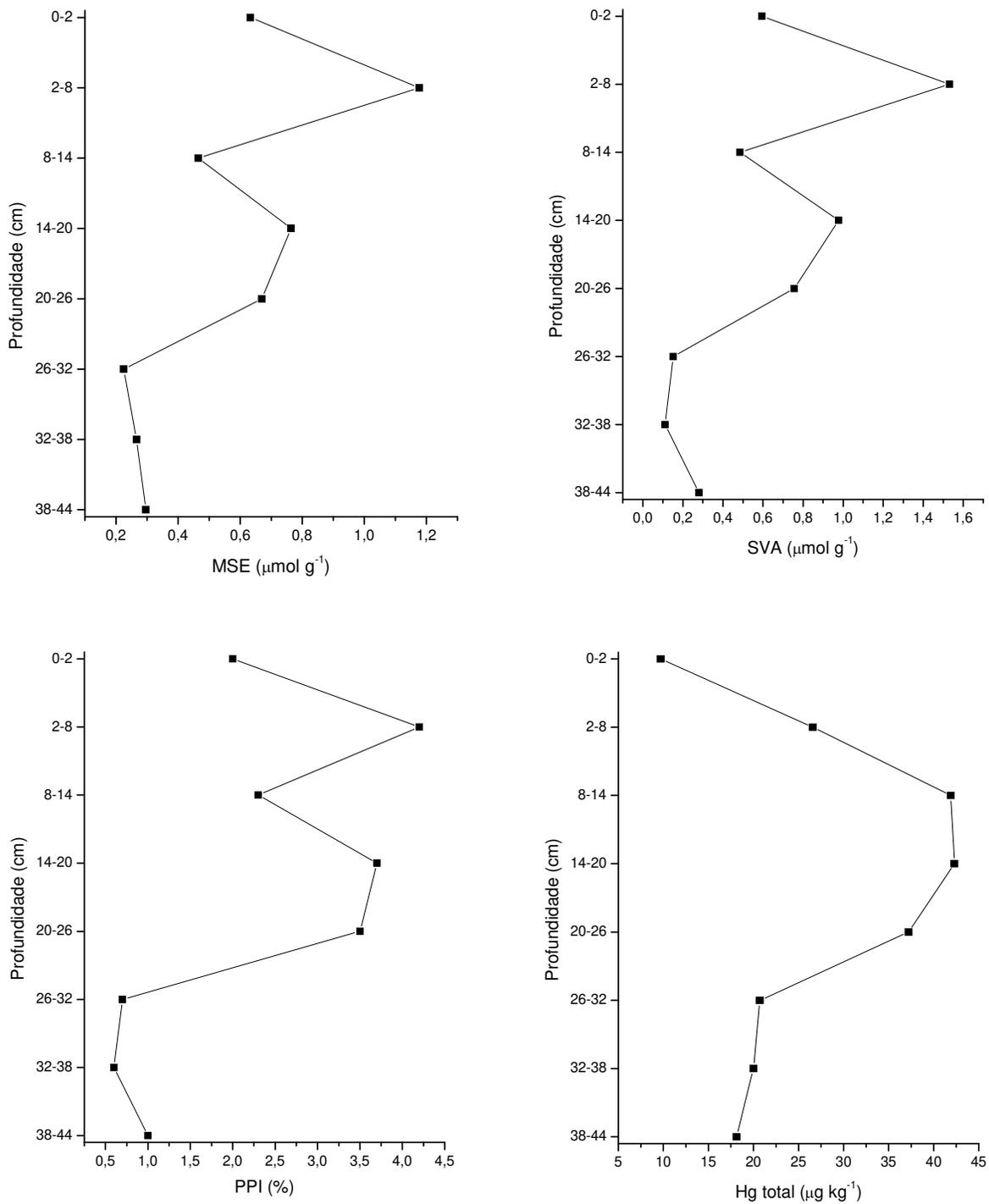


Figura V.6.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-02, de 20/05/08.

Nas Figuras de V.1 a V.6, pôde ser observado que existe uma variação no valor dos parâmetros medidos, em função da profundidade. Também é possível notar que essa variação não apresenta um padrão definido, nem mesmo para testemunhos extraídos das mesmas regiões. Individualmente, CLP-01 apresenta uma diminuição do SVA com a profundidade. CLP-02 apresenta o MES com um comportamento análogo a PPI, com muita variação aleatória nos parâmetros. O testemunho FP-BREJO-01 apresenta uma diminuição de Hg e PPI com a profundidade, tendo o MES e o SVA com um comportamento análogo. Já o FP-BREJO-02 tem o MES com um comportamento inverso do SVA ao longo do perfil de profundidade do testemunho de sedimento, decrescendo o primeiro ao passo em que incrementos são verificados no segundo, além de Hg adquirir comportamento análogo ao MES. FP-01 apresenta diminuição de Hg e MES com um aumento de SVA com a profundidade. FP-02 apresenta MES e SVA com comportamentos aleatórios mas bastante afins.

As Figuras V.7 a V.16 correspondem às variações de MES, SVA, PPI e HgT de acordo com a profundidade, para os testemunhos de sedimento colhidos em 26/08/08.

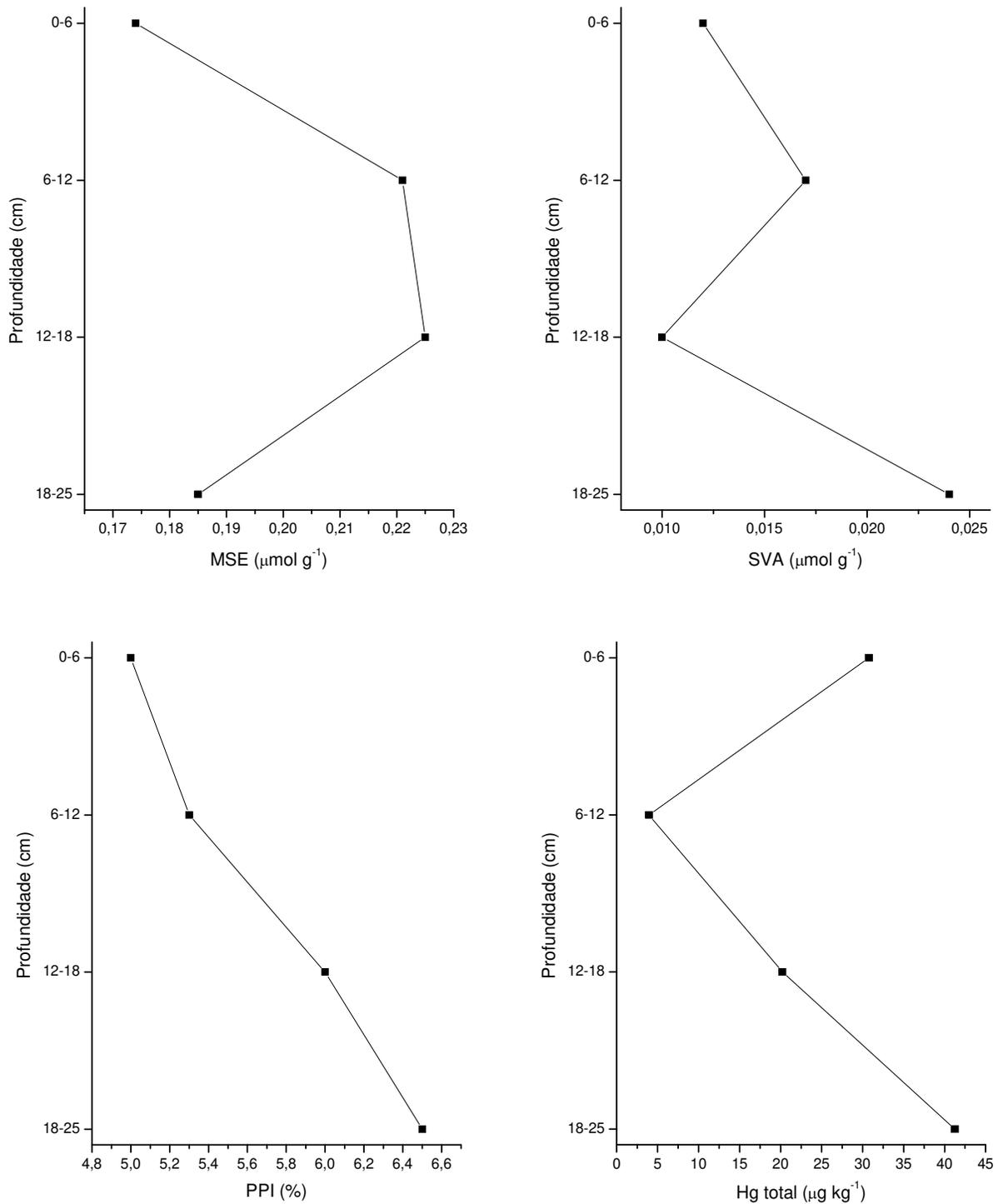


Figura V.7: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho CLP-01, de 26/08/08.

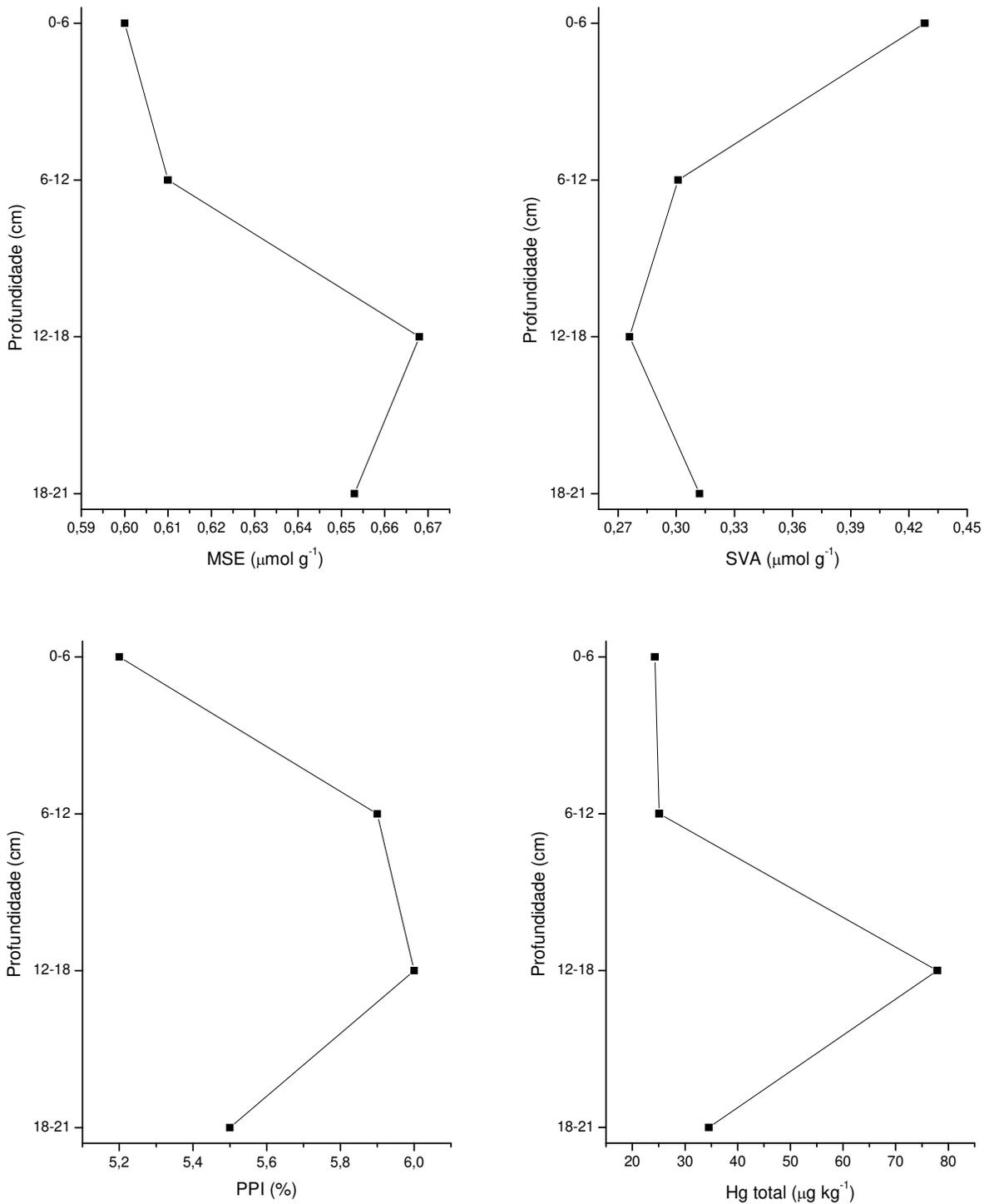


Figura V.8.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho CLP-02, de 26/08/08.

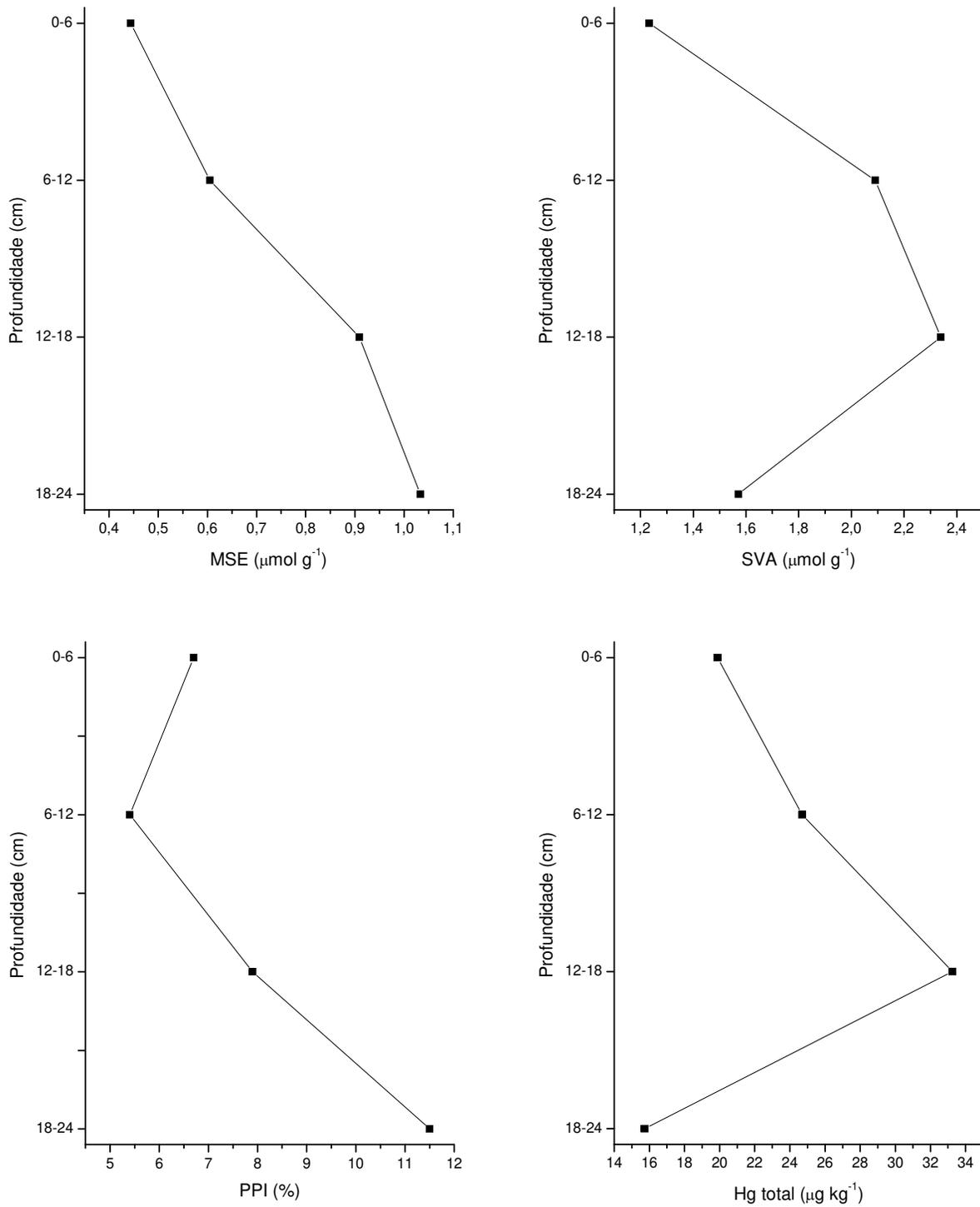


Figura V.9.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-BREJO-01, de 26/08/08.

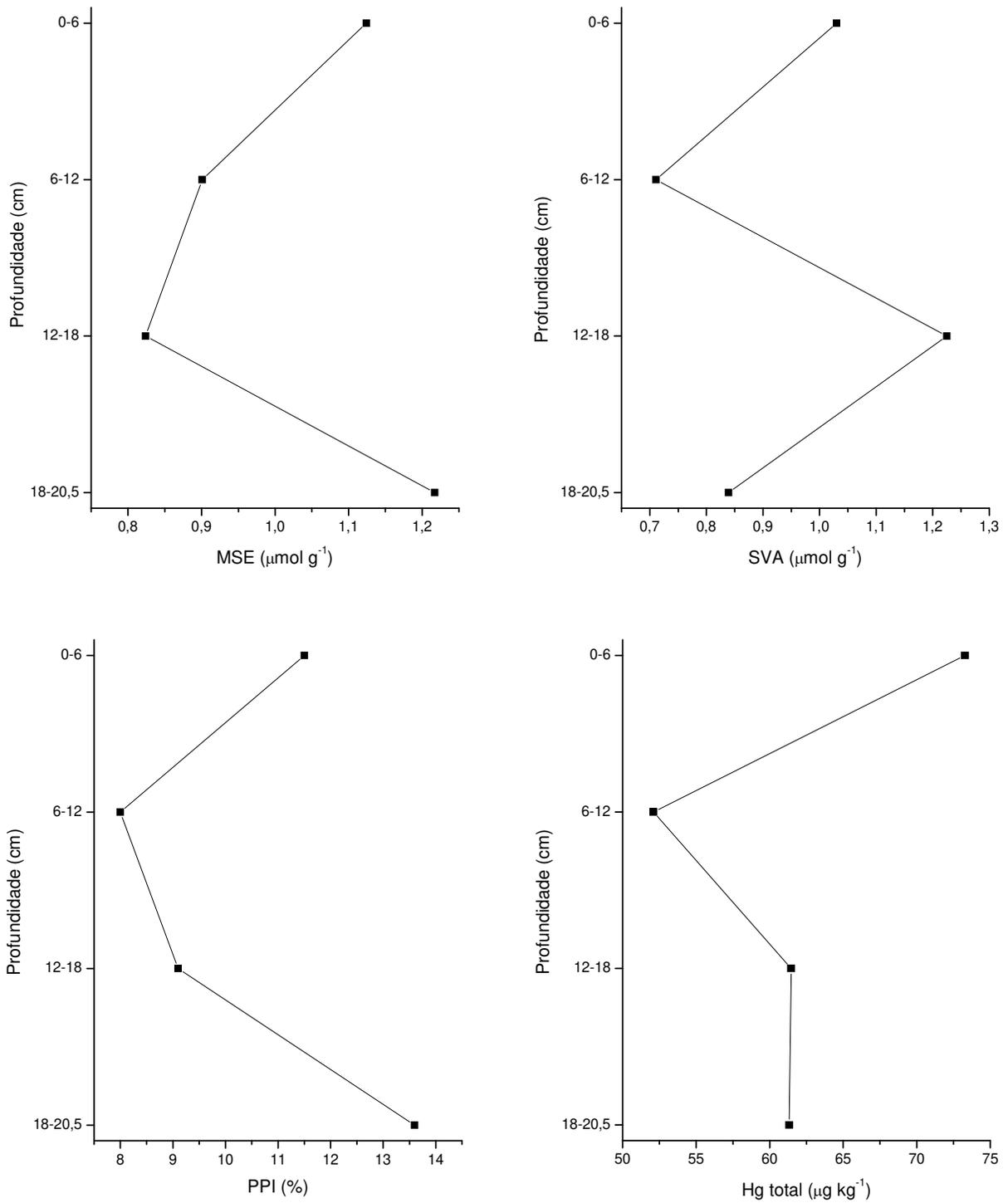


Figura V.10: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-BREJO-02, de 26/08/08.

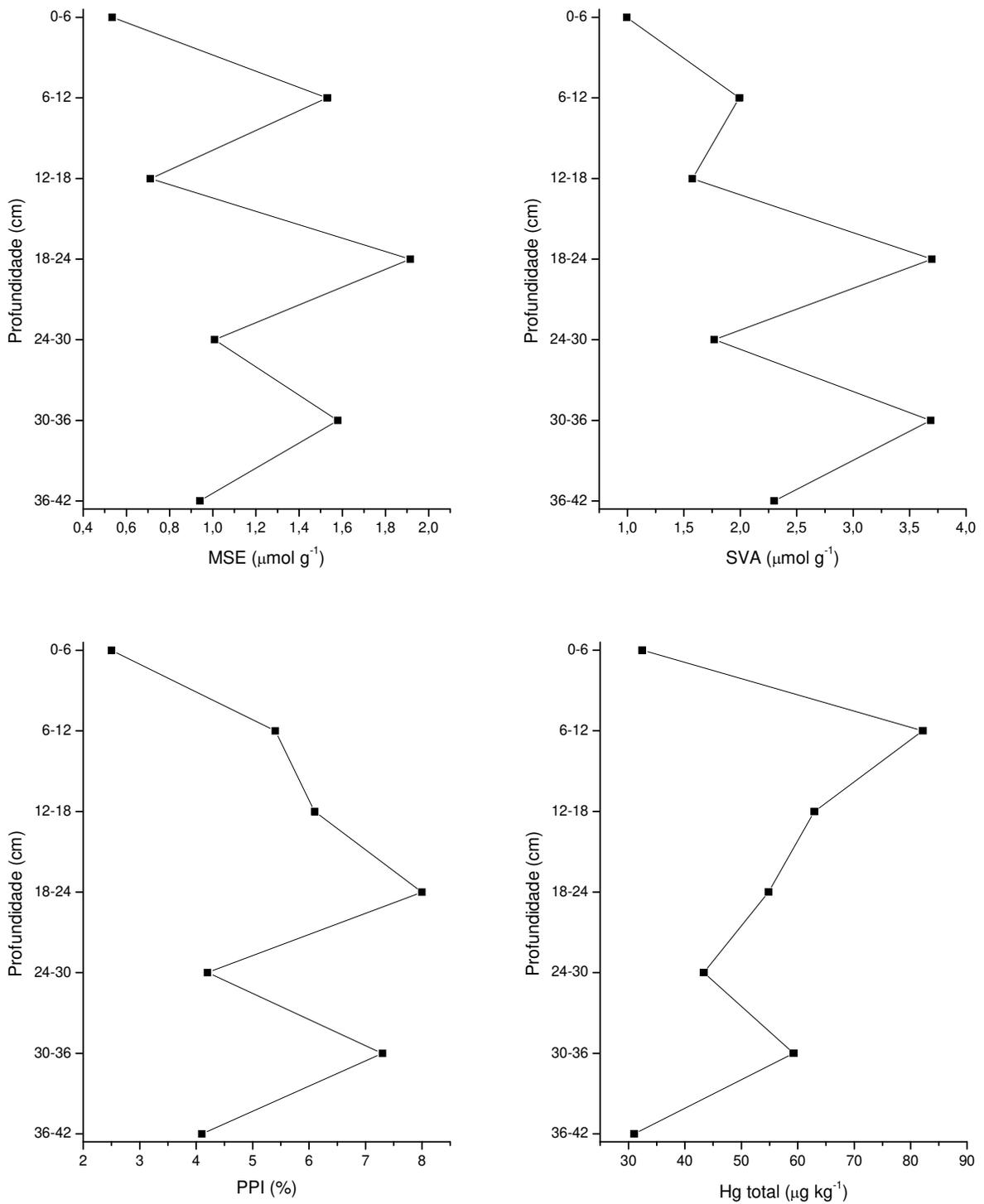


Figura V.11.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-01, de 26/08/08.

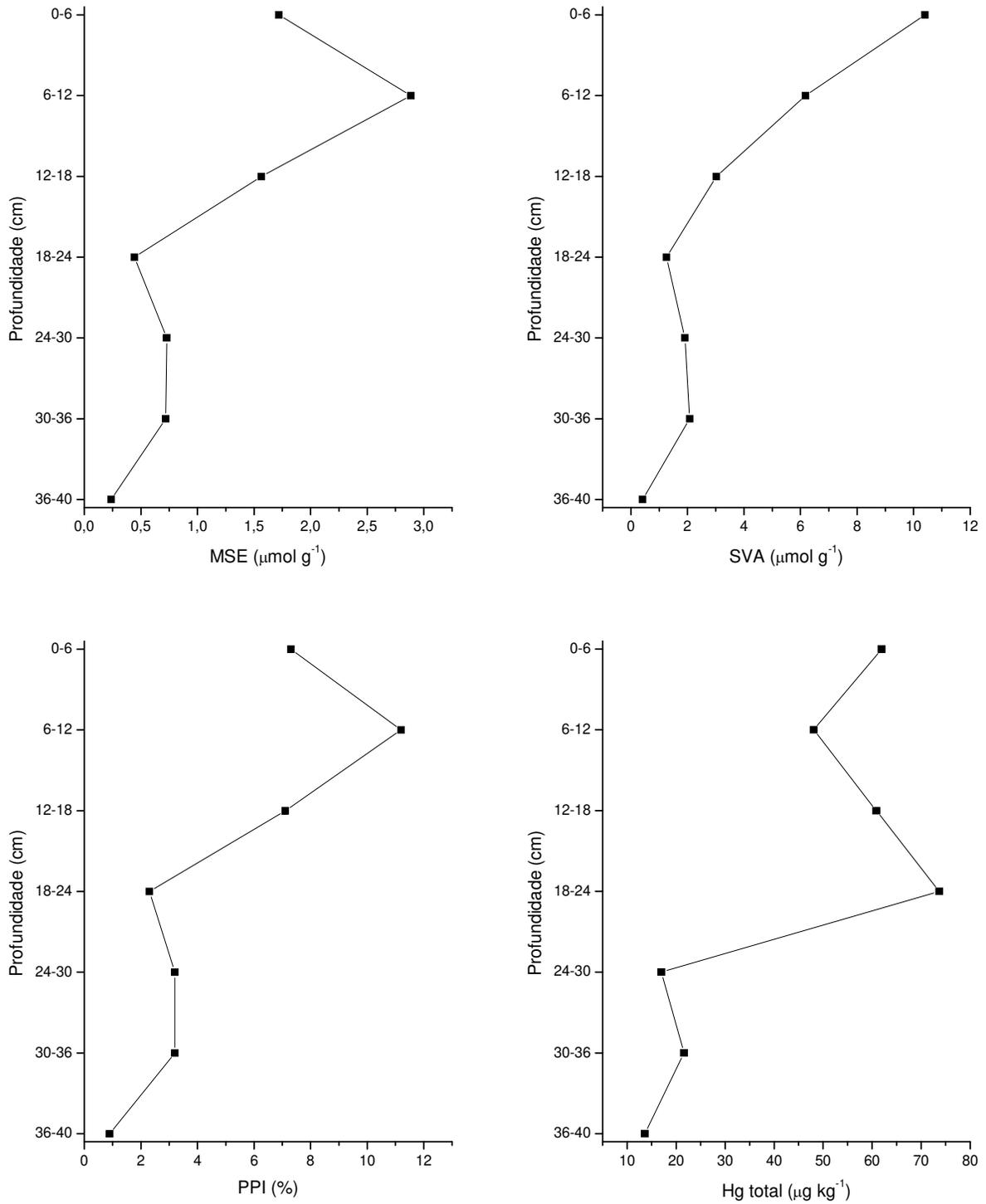


Figura V.12.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho FP-02, de 26/08/08.

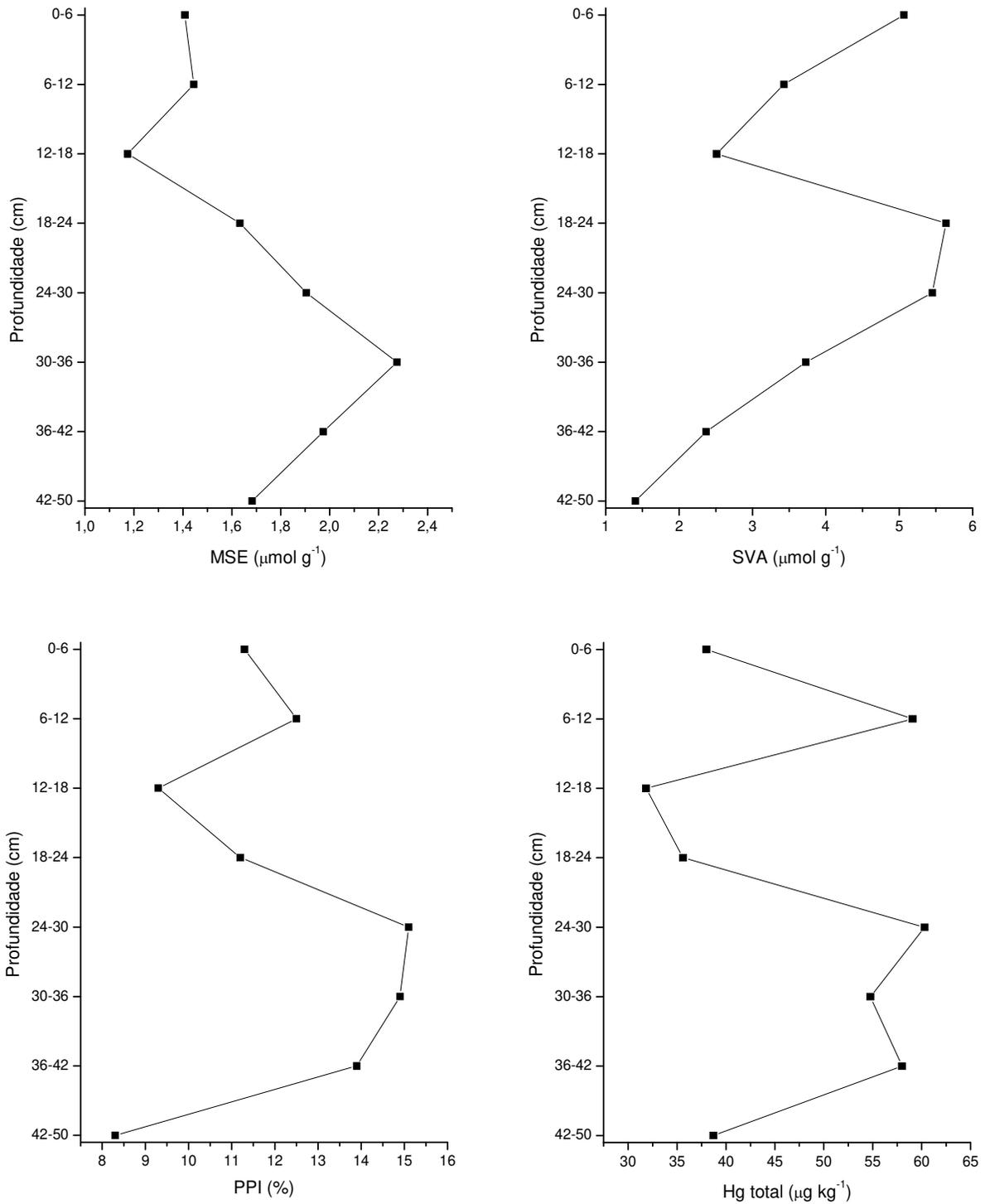


Figura V.13: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho PIRAÍ-01, de 26/08/08.

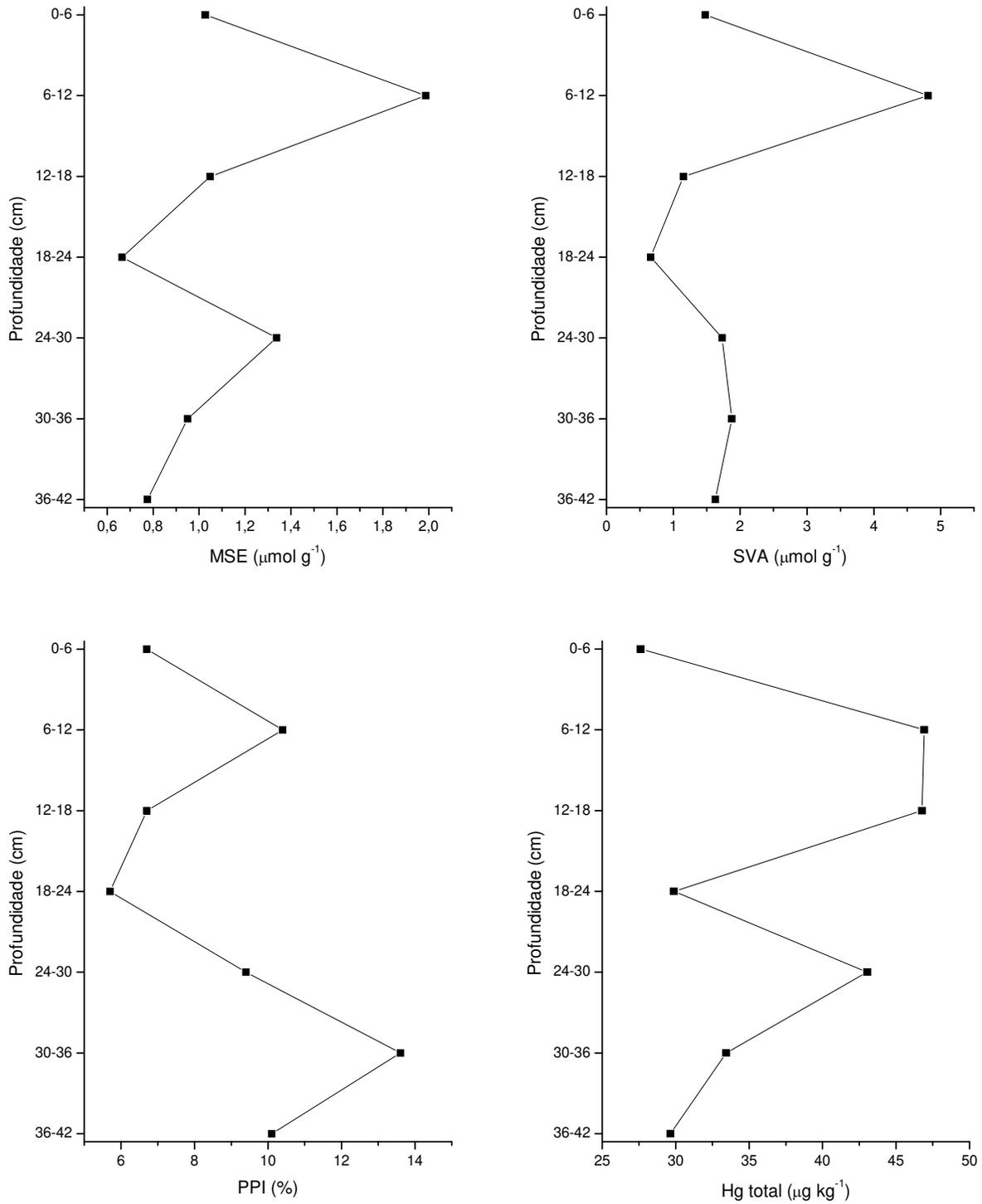


Figura V.14: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho PIRAÍ-02, de 26/08/08.

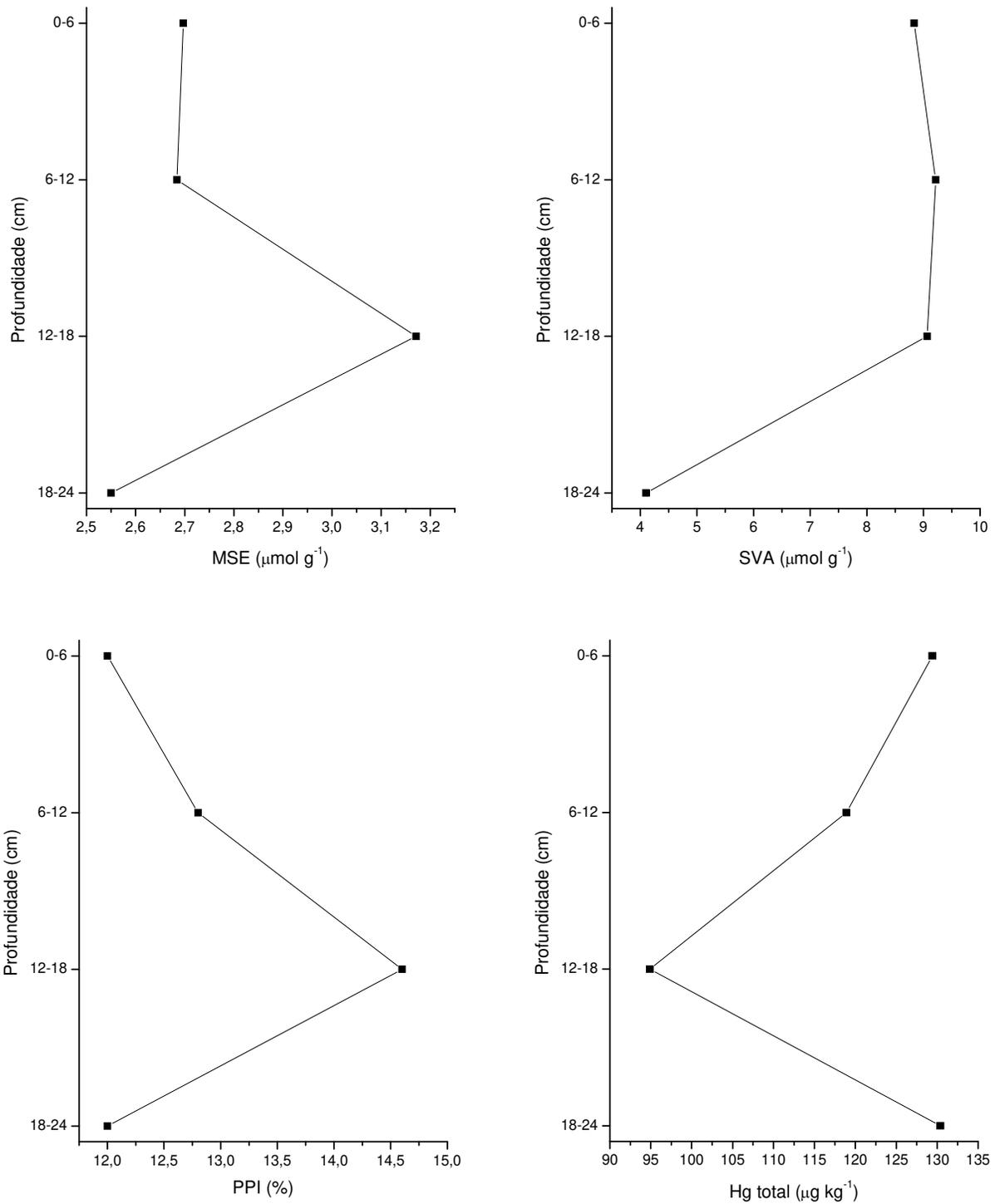


Figura V.15: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho SALTO-01, de 26/08/08.

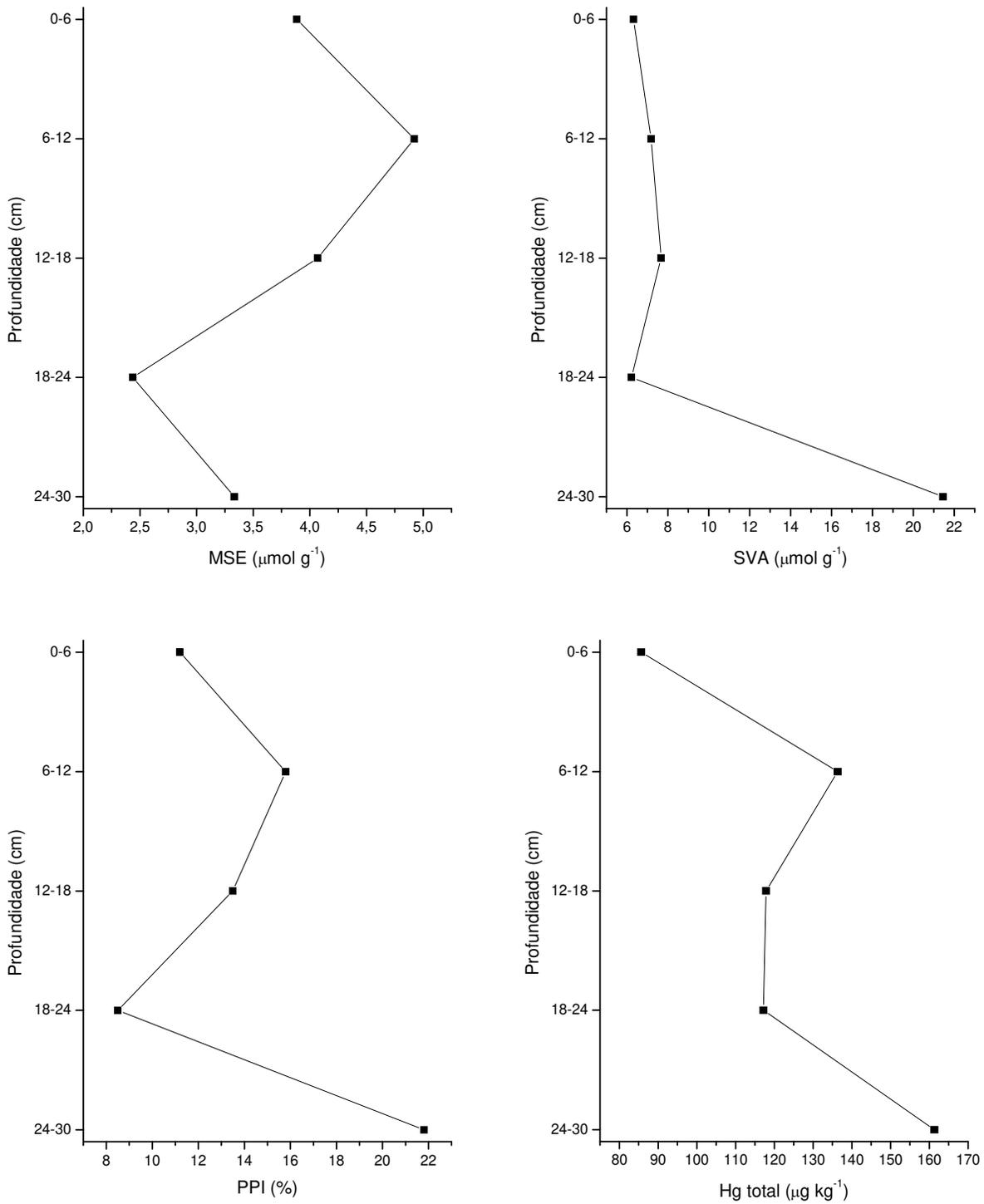


Figura V.16.: Variação de MES, SVA, PPI e HgT com a profundidade no testemunho SALTO-02, de 26/08/08.

## APÊNDICE VI – Determinação de sulfetos por iodimetria:

As titulações de óxido redução envolvendo iodo podem ser iodimétricas ou iodométricas. A iodimetria é a técnica empregada quando se utiliza uma solução de iodo padronizada como titulante. A iodometria é a determinação do iodo liberado em alguma reação química, normalmente a oxidação de iodeto em meio ácido (normalmente nesse caso o titulante é o tiosulfato de potássio).

Ainda são comuns nos dias de hoje os livros e manuais de Engenharia Sanitária ou de Ciências Ambientais que adotam a Normalidade (N) e não a molaridade (M) como unidade de concentração nas quantificações titulométricas. Têm-se como exemplo o *Standard methods for the examination of water and wastewater* (APHA, AWWA, WEF, 1998), um dos mais consultados na área. Essa é uma herança que tende a desaparecer, mas que ainda persiste em alguns meios acadêmicos. Não se deseja aqui contestar o mérito no uso de uma ou outra notação, apenas facilitar o entendimento do tema abordado, independentemente do tipo de referência consultada ou da formação acadêmica do usuário da técnica. Dito isto, uma breve explanação sobre Normalidade será apresentada na seqüência, elementar para profissionais da área de Química, mas nada corriqueira para estudantes da área de Engenharia, constituindo-se em humilde contribuição no entendimento desta questão.

A **Normalidade** (N) vem a ser a unidade que descreve não somente uma relação entre quantidade (massa) da substância e volume, mas sim a quantidade efetivamente ativa, aquela que de fato participa da reação química, fornecendo uma ferramenta capaz de comparar substâncias de potencial reativo diferentes, apresentando-nos a noção de **EQUIVALÊNCIA**.

Por exemplo: duas soluções são submetidas à leitura de potencial hidrogeniônico (pH) via potenciométrica. Ambas estão na concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , porém, uma é de ácido clorídrico (HCl) e outra é de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Observando-se somente a concentração molar, poder-se-ia dizer que teoricamente ambas proporcionariam a mesma medida de pH. No entanto, enquanto um mol de HCl fornece, por ionização, um mol de hidrogênio ionizável ( $\text{H}^+$ ), o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é capaz de fornecer, igualmente com um único mol de moléculas, dois mol de hidrogênio ionizável.

Portanto, poderíamos dizer que, com relação à disponibilidade de hidrogênio ionizável, um mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  EQUIVALE a dois mol de HCl. Em termos de normalidade, diríamos que o ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  apresenta concentração normal igual a 1 N, enquanto que o ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  apresenta concentração normal igual a 2 N.

A normalidade para ácidos diz respeito ao número de hidrogênio ionizável; para bases, diz respeito ao número de hidroxila ionizável. Um fator (x) que pode ser chamado de fator de equivalência ou simplesmente de equivalente será responsável pela conversão da molaridade em normalidade. Quando a reação deixa de ser ácido-base e passa a ser de óxido-redução (redox), a normalidade trabalhará com o número de mol de elétrons envolvidos em cada um dos processos, oxidação ou redução. Comparativamente, as fórmulas usadas para se expressar molaridade e normalidade de soluções podem ser escritas como:

<p>Molaridade</p> $M = \frac{m}{(MM) \cdot (V_{(L)})}$	<p>Normalidade</p> $N = \frac{m}{\left(\frac{MM}{x}\right) \cdot (V_{(L)})}$
--	--

sendo:

M = molaridade ( $\text{mol L}^{-1}$ )

N = normalidade ( $n^\circ$  equivalentes vezes  $\text{mol L}^{-1}$ )

m = massa (g)

MM = massa molar ( $\text{g mol}^{-1}$ )

$V_{(L)}$  = volume (L)

x = fator equivalente (entidades participantes da reação química).

Vale lembrar ainda que:

<p>Número de mols =</p> $\frac{m}{MM}$	<p>Número de equivalentes =</p> $\frac{m}{\frac{MM}{x}}$	<p>Equivalente grama =</p> $\frac{MM}{x}$
--	--	---

Para efeito de simplificação, se forem comparadas as duas fórmulas de concentração, molaridade e normalidade, pode-se chegar numa relação direta que descreve:  $N = M \cdot x$

Ou seja: para se converter molaridade em normalidade, basta multiplicar a concentração molar pelo fator  $x$ , da mesma forma que foi feito no exemplo dos ácidos dado acima.

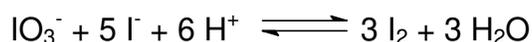
Antes de entrar nos cálculos utilizados nas titulações, convém conhecer os fundamentos químicos empregados. Com relação às **reações de iodometria** temos as seguintes situações:

- I) padronização de tiosulfato utilizando-se iodato;
- II) padronização de iodo utilizando-se tiosulfato;
- III) padronização de sulfeto utilizando-se iodo.

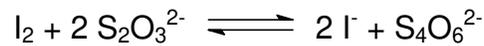
I) padronização de tiosulfato utilizando-se iodato:

A princípio, qualquer substância oxidante forte é capaz de oxidar o ânion iodeto ( $I^-$ ) a iodo ( $I_2$ ) em meio ácido e, portanto, pode ser usada nesse procedimento. Opta-se pelo iodato de potássio ( $KIO_3$ ) por este ser padrão primário e seus produtos de reação, além de não interferirem no processo, auxiliam na manutenção do iodo em meio líquido, formando o triiodeto ( $I_3^-$ ) que diminui a volatilidade do  $I_2$ . Na reação global, não se vê a formação do iodeto, o que pode levar a confusões na hora de se determinar o fator de equivalência do iodato, que é seis, e não cinco como pode parecer. O número de oxidação do elemento iodo no iodato é 5+, enquanto que no iodeto é 1-, portanto, seis mols de elétrons foram transferidos para o iodato, levando-o a iodeto.

A reação de produção de  $I_2$  a partir da oxidação de iodeto pelo iodato em meio ácido pode ser descrita como:



Esse iodo produzido é então titulado com a solução de tiosulfato de sódio, produzindo iodeto e tetrionato, como mostrado abaixo:



O número de oxidação do enxofre no tiosulfato é 2+, enquanto que no tetrionato é 2,5+, dando uma transferência de 0,5 mols de elétrons por molécula. Como pela estequiometria vê-se que duas moléculas de tiosulfato estão envolvidas, o número de mols de elétrons envolvido no processo final é um e, portanto, para o tiosulfato, nesse tipo de reação, o seu fator de equivalência também vale um, e molaridade é igual a normalidade.

- Procedimento para padronização da solução de tiosulfato aproximadamente 0,025 N (iodometria): em um erlenmeyer de 250 mL, transferir aproximadamente 100 mL de água desionizada, exatamente 5,0 mL da solução de  $\text{KIO}_3$  0,100 N, 10 mL de solução de KI a 10 % e 2 mL de HCl 6 N. Titular o iodo formado com a solução de tiosulfato até atingir coloração amarela pálida. Adicionar mais 50 mL de água desionizada, 2 mL da solução indicadora de amido e prosseguir titulando com o tiosulfato até mudança da cor de azul para incolor. Espera-se consumir cerca de 20 mL da solução de tiosulfato.

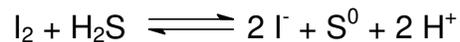
II) padronização de iodo utilizando-se tiosulfato:

A reação é a mesma empregada na padronização do tiosulfato com iodato, porém agora o titulante é o tiosulfato padronizado e o titulado é a solução de iodo a ser padronizada.

- Procedimento para padronização da solução estoque de iodo ( $\text{I}_2$ ): em um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 10 mL da solução de iodo a ser padronizada, diluir até aproximadamente 100 mL com água desionizada e titular com solução padrão de tiosulfato até coloração amarelo-pálida. Adicionar 2 mL da solução indicadora de amido a 1 % e continuar a titulação até mudança da cor de azul para incolor. Espera-se consumir cerca de 10 mL da solução de tiosulfato padrão 0,0250 N;

III) padronização de sulfeto utilizando-se iodo:

Tendo em mãos uma solução padronizada de iodo ( $I_2$ ), procede-se a determinação do sulfeto por iodimetria, segundo a reação:



Lembrando que, tanto a passagem do iodo a iodeto, quanto a passagem de sulfeto a enxofre, envolvem dois elétrons cada e portanto, seu fator de equivalência é dois.

- Padronização da solução estoque de sulfeto (iodimetria): a padronização será feita por titulação de retorno, empregando-se solução padronizada de iodo ( $I_2$ ) ressublimado, da seguinte forma: em um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 20 mL de solução padrão de iodo 0,0250 N e diluir até aproximadamente 200 mL com água desionizada. Acidificar com 2 mL de HCl 6 N e pipetar 5,0 mL da solução estoque de sulfeto. Titular o iodo excedente com solução padrão de tiossulfato de sódio 0,0250 N até coloração amarelo-pálida. Adicionar 2 mL de solução indicadora de amido e continuar a titulação até desaparecimento da coloração azul;

#### - CÁLCULOS:

Na padronização de tiossulfato utilizando-se iodato, sabe-se que:

- Normalidade do  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  = aproximadamente 0,025 N;
- Normalidade de  $KIO_3$  = 0,100 N
- Volume de  $KIO_3$  a ser titulado = 5,0 mL
- Volume de tiossulfato necessário = a determinar.

Teoricamente, pode-se sugerir o volume de tiossulfato a ser gasto na titulação, admitindo-se que sua concentração seja exatamente 0,025 N:

$$\begin{array}{r}
 \text{IO}_3^- \quad \text{-----} \quad \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \\
 N_{\text{iodato}} \cdot V_{\text{iodato}} = N_{\text{tiosulfato}} \cdot V_{\text{tiosulfato}} \\
 (0,100) \cdot (5,0) = (0,025) \cdot V_{\text{tiosulfato}} \\
 V_{\text{tiosulfato}} = 20 \text{ mL}
 \end{array}$$

Na padronização da solução estoque de iodo aproximadamente 0,0250 N com tiosulfato de sódio padronizado em 0,0250 N, será gasto de tiosulfato aproximadamente o mesmo volume que for tomado de iodo a ser titulado.

Na determinação de sulfeto presente nas amostras, o procedimento adotado será a titulação de retorno e as seguintes informações são fornecidas:

- Normalidade da solução de iodo = 0,0250 N
- Normalidade aproximada da solução de sulfeto = 0,0624 N
- Volume a ser tomado na titulação = 5 mL de solução de sulfeto.

Calcula-se que na titulação de 5 mL de uma solução de sulfeto 0,0624 N com iodo padronizado em 0,025 N, deva-se consumir 12,5 mL dessa última. Como a titulação é por retorno para se evitar perdas na forma de H<sub>2</sub>S, opta-se por adicionar 15 mL de iodo acidificado com HCl a um erlenmeyer e só depois adicionar os 5 mL de sulfeto.

O iodo excedente é titulado com tiosulfato 0,025 N e, teoricamente, seriam consumidos em torno de 6,5 mL até o ponto final.

$$S^{2-} (\text{mg} / \text{L}) = \frac{\{[(N_{\text{iodo}}) \cdot (V_{\text{iodo}, \text{mL}})] - [(N_{\text{tiossul}}) \cdot (V_{\text{tiossul}, \text{mL}})]\} \cdot 16000}{V_{\text{amostra}, \text{mL}}}$$