



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química  
Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais

RENATA ZACARIAS NOALE

***AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL EM  
SEDIMENTO DOS LAGOS DO RIACHO CAMBÉ  
EM LONDRINA PELA DISTRIBUIÇÃO DE  
METAIS***

**ORIENTADOR: PROF. DR. DILSON NORIO ISHIKAWA**

---

Londrina  
2007

RENATA ZACARIAS NOALE

**AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL EM  
SEDIMENTO DOS LAGOS DO RIACHO CAMBÉ  
EM LONDRINA PELA DISTRIBUIÇÃO DE  
METAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Norio Ishikawa.

Londrina

2007

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

N743a Noale, Renata Zacarias.

Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do Riacho Cambé em Londrina pela distribuição de metais / Renata Zacarias Noale. – Londrina, 2007.

73f. : il.

Orientador: Dilson Norio Ishikawa.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Metais – Análise – Teses. 2. Cambé, Riacho, Londrina (PR) – Análise ambiental – Teses. 3. Sedimentos – Aspectos ambientais – Teses. I. Ishikawa, Dilson Norio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. III. Título.

CDU 546.3

RENATA ZACARIAS NOALE

**AVALIAÇÃO DO RISCO AMBIENTAL EM  
SEDIMENTO DOS LAGOS DO RIACHO CAMBÉ  
EM LONDRINA PELA DISTRIBUIÇÃO DE  
METAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Dilson Norio Ishikawa

---

Prof. Dr. Willian Ferreira da Costa

---

Profa. Dra. Sônia Regina Giancoli Barreto

Londrina, 01 de Agosto de 2007.

*A Deus, à minha  
família, amigos e  
namorado.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em especial o Prof. Dr. Dilson Norio Ishikawa, pela sua orientação, seu empenho na realização deste trabalho e sua grande amizade ao longo desses anos.

A Eloana Benassi Ribeiro de Souza que sem sua ajuda seria muito difícil concluir este trabalho e sua grande amizade.

Aos professores Sonia R. G. Barreto e Wagner J. Barreto pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos meus amigos Michele Rosset e Crystian G. Rocha que tiveram ao meu lado ao longo desses anos.

Aos professores Dalva Trevisan Ferreira, Terezinha de Jesus Faria e César Cornélio Andrei do Laboratório de Moléculas Bioativas do Departamento de Química da UEL por terem permitido a utilização da capela para realização da abertura das amostras.

Ao Dr. Fábio Álvares de Oliveira, ao Sr. Moisés de Aquino e ao Sr. Waldemar de Oliveira Neto de EMBRAPA-SOJA por ter disponibilizado o equipamento para a realização das leituras das amostras.

Ao Sr. João Batista Moreira de Souza da Secretaria do Meio Ambiente do Município de Londrina pela importante colaboração nas coletas das amostras.

Ao Gustavo Ishikawa por sua imensa colaboração nas coletas das amostras e na edição do mapa dos pontos de coleta.

Ao Departamento de Agronomia da UEL por ter disponibilizado o Trado.

Ao meus pais Mauro e Elaine pelo suporte financeiro e emocional dado para a realização de mais uma etapa na minha vida.

Aos meus irmãos Ronaldo e Antonio Cláudio pelo apoio.

Ao meu Namorado Michael, pelo apoio e compreensão ao longo desses anos.

Aos meus familiares Avós, Avôs, Tios, Tias, Primos e Primas que me apoiaram nesta fase da minha vida.

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

NOALE, R. Z. **Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do riacho Cambé em Londrina pela distribuição de metais.** 2007. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina.

## RESUMO

Os metais são introduzidos naturalmente ao ambiente através do intemperismo de rochas, assim como por uma grande variedade de atividades humanas por meio de despejos industriais, domésticos e agropecuários. Esses metais ligam-se aos sedimentos a diferentes frações e forças, estando os valores dessas forças relacionados à disponibilidade do metal ao meio ambiente. A importância da forma química do metal na amostra faz com que a quantificação das diferentes formas do metal nas amostras de solo e sedimento seja mais significativa do que as concentrações totais tornando a especiação uma ferramenta indispensável na avaliação da disponibilidade dos metais. Neste trabalho foram determinadas as concentrações de metais disponíveis, potencialmente disponíveis e pseudo-totais, em amostras de sedimento de lagos formados no riacho Cambé em Londrina e em solos adjacentes. A partir destes resultados foram avaliados os perfis de distribuição dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimento para seis diferentes pontos de coleta, assim como a taxa de risco ambiental pelo critério RAC. Serviram também de referência os valores orientadores definidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e os níveis de ocorrência de metais no Estado do Paraná determinados pela MINEROPAR. Os metais disponível (fração ácido solúvel do BCR), potencialmente disponível (HCl 0,1 M) e pseudo-total (3050-EPA) foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). Os resultados experimentais classificaram as amostras de sedimento em de baixo a nenhum risco ao ambiente para Al, de médio a alto risco para Co, de baixo a médio risco para Pb, de baixo a médio risco para Cu, de alto a altíssimo risco para Mn e de médio a altíssimo risco para Zn. Os elementos Cr e Ni não foram detectados nas frações disponíveis, não apresentando nenhum risco ao ambiente. O Cd não foi detectado em nenhuma das amostras de solo ou sedimento estudadas. Nenhum dos critérios abordados, isoladamente, se mostrou um indicador suficiente e seguro para avaliação de risco ambiental.

**Palavras-chave:** RAC (Risk Assessment Code), sedimento, distribuição de metais, extrações, lago Igapó.

NOALE, R. Z. **Evaluation of the ambient risk in sediment of the lakes of the Cambé streamlet in Londrina for the metal distribution.** 2007. Dissertation. (Master in Chemistry of the Natural resources) – Londrina State University.

## ABSTRACT

The metals are introduced naturally to the environment through the intemperism of rocks, as well as for a great variety of human activities through industrial effusion, domestic agricultural and cattle breeding. These metals associates to the sediments in different fractions and forces, being the values of these forces related to the availability of the metal to the environment. The importance of the metal chemical form in the sample makes the quantification of the different metal form in the earth's samples and sediment be more significant regarding the total concentrations becoming the speciation an indispensable tool in the availability evaluation of the metals. For accomplishment of this evaluation the metal concentrations available, potentially available and pseudo-total had been determined, in collected samples of sediment in lakes formed in the Cambé streamlet in Londrina and adjacent ground. These results had allowed to evaluate the profiles of distribution of the metals Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn in sediment of six different collect points, as well as evaluating the tax of ambient risk of these samples for criterion RAC. The orientation values defined by the Environmental Sanitation Technology Company (CETESB) and the levels of metal occurrence in the State of the Paraná determined by the MINEROPAR. The metals available (soluble fraction acid of the BCR), potentially available (HCl 0.1 M) and pseudo-total (3050-EPA) had been determined by spectrometry of atomic emission with inductively coupled plasma (ICP/AES). The experimental results had classified the samples of sediment in low to no risk to the environment regarding Al, of medium to high risk regarding Co, of low to the average risk regarding Pb, of low to the average risk regarding Cu, of high the highest risk regarding Mn and of medium the highest risk regarding Zn. The elements Cr and Ni had not been detected in the available fractions, presenting no risk to the environment. The Cd was not detected in none of the samples of studied ground or sediment. None of the boarded criteria, separately, has shown an enough and safe indicator to evaluate the environmental risk.

**Key words:** RAC (Risk Assesment Code), sediment, metal distribution, extraction, Igapó lake.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Ilustração das principais represas formadas ao longo do riacho Cambé, com indicação dos locais de coletas.....	32
<b>Figura 2</b> – Perfis de distribuição de alumínio nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).....	42
<b>Figura 3</b> – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de alumínio.....	42
<b>Figura 4</b> – Perfis de distribuição de cobalto nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).....	45
<b>Figura 5</b> – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de cobalto.....	46
<b>Figura 6</b> – Perfis de distribuição de chumbo nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).....	49
<b>Figura 7</b> – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de chumbo.....	49
<b>Figura 8</b> – Perfis de distribuição de cobre nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).....	53
<b>Figura 9</b> – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de cobre.....	54
<b>Figura 10</b> – Perfis de distribuição de manganês nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).....	57

<b>Figura 11</b> – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de manganês.....	57
<b>Figura 12</b> – Perfis de distribuição de zinco nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).....	61
<b>Figura 13</b> – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de zinco.....	61
<b>Figura 14</b> – Perfis de distribuição pseudo-total de cromo (A) e níquel (B) nas amostras de sedimento solo.....	64

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Taxa de Risco .....	11
<b>Tabela 2</b> - Valores orientadores de 26/01/2001 para solo e água subterrânea no estado de São Paulo.....	15
<b>Tabela 3</b> - Valores orientadores de 26/11/2005 para solo e água subterrânea no estado de São Paulo.....	15
<b>Tabela 4</b> - Dados das curvas analíticas para determinação da concentração de metais em extratos de solo e sedimento por ICP-AES.....	34
<b>Tabela 5</b> - Valores experimentais de pH para amostras de solos.....	39

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Os sedimentos.....	1
1.2 Os metais nos sedimentos.....	2
1.3 Revisão bibliográfica.....	5
1.4 Critério RAC (Risk Assesment Code).....	10
1.5 Referências para controle de qualidade dos solos e sedimentos em relação aos metais	12
1.6 Algumas características dos metais em estudo.....	16
<b>2 OBJETIVOS DO TRABALHO</b> .....	29
<b>3 ÁREA DE ESTUDO</b> .....	30
<b>4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	33
4.1 Coleta e preparo das amostras.....	34
4.2 Determinação de pH.....	35
4.3 Extração dos metais potencialmente disponível.....	36
4.4 Extração dos metais da fração ácido-solúvel.....	36
4.5 Extração pseudo-total dos metais.....	37
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	39
5.1 Variação do pH nos solos.....	39
5.2 Distribuição dos metais no solo e sedimento e avaliação do risco ambiental.....	39
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	66
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	68

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Os sedimentos

Sedimentos são partículas derivadas da fragmentação das rochas, por processos físicos ou químicos, e que são transportadas pela água ou pelo vento do lugar de origem aos rios e aos locais de deposição; são materiais sólidos em suspensão na água ou depositados no leito (CARVALHO, 1994). Essas partículas são compostas por camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequência finamente granuladas, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos de água naturais como rios, lagos e oceanos (BAIRD, 2002). O transporte dos sedimentos para os corpos de água depende da forma, tamanho, peso da partícula e das forças exercidas pela ação do escoamento, que quando reduzida até a condição de não poderem continuar a deslocar a partícula ocorre o processo de deposição. Os sedimentos atuam como portadores de poluentes, tais como inseticidas, herbicidas e metais pesados (CARVALHO, 1994). Com isso, análises dos sedimentos do fundo de um corpo de água podem fornecer um registro histórico da contaminação por diferentes substâncias (BAIRD, 2002).

A literatura dedicada ao estudo dos sedimentos é vasta (GISMERA et al., 2004; JAIN, 2004; MONTERROSO et al., 2003; BILALI et al., 2002) dada a grande importância ambiental deste material por ser um local de depósito de muitas substâncias químicas, especialmente metais pesados e compostos orgânicos como hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e pesticidas. A partir dos sedimentos os produtos tóxicos podem ser transferidos para os organismos que habitam a região. Esse fato torna o conhecimento da composição química e das propriedades físico-químicas dos sedimentos essenciais no

gerenciamento global da água (BAIRD, 2002). Os sedimentos de lagos são formados principalmente por materiais provenientes das áreas terrestres vizinhas e daqueles produzidos na própria água. Próximo aos grandes centros urbanos a composição química dos sedimentos geralmente sofrem influências das atividades antrópicas (NICOLAU, 2004).

## **1.2 Os metais nos sedimentos**

Os metais são introduzidos naturalmente ao ambiente através do intemperismo de rochas, assim como por uma grande variedade de atividades humanas, através de despejos industriais, domésticos e agropecuários. Esses metais ligam-se aos sedimentos a diferentes frações e forças, estando os valores destas forças relacionados à disponibilidade do metal ao meio ambiente. O transporte de metais e de outros tipos de substâncias na interface água-sedimento ocorre em ambos os sentidos, da coluna de água para o sedimento e vice versa (NICOLAU, 2004).

Os metais pesados constituem uma classe de elementos químicos, muitos dos quais tóxicos para os seres humanos. Mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e arsênio (As) são aqueles que apresentam maiores riscos ambientais em razão de seu uso intenso, toxicidade e ampla distribuição. Além desses quatro elementos, outros como alumínio (Al), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), cromo (Cr) e cobalto (Co) também podem representar risco ao ambiente (BAIRD, 2002). É importante ressaltar que acima dos níveis toleráveis para cada elemento, todos os metais exercem efeito tóxico ao ambiente.

Em relação à toxicidade dos metais pesados, é importante ressaltar que embora o vapor de mercúrio seja altamente tóxico, os quatro metais pesados, Hg, Pb, Cd e As,

nas suas formas de elementos livres condensados, não são particularmente tóxicos. Porém esses quatro elementos são perigosos nas suas formas catiônicas e também quando ligadas a cadeias curtas de átomos de carbono. A toxicidade desses e dos demais metais pesados depende, portanto, em grande medida, da forma química do elemento. Um procedimento muito usado para avaliar as diferentes formas que os metais se encontram em amostras de solo e sedimento é a especiação seqüencial que consiste no tratamento de uma determinada amostra com uma série de reagentes, cada vez mais fortes, sob condições específicas. Os procedimentos de especiação incluem, entre outros, diálise, acidificação progressiva e principalmente, extração seqüencial (NICOLAU, 2004).

Os contaminantes não se fixam permanentemente aos sedimentos. Estes podem sofrer processos de remobilização, entre os quais a difusão dos poluentes para dentro dos corpos d'água, devido ao gradiente de concentração, oxidação dos sedimentos anóxidos pela bioturbação ou resuspensão causada pelas enchentes. Outro processo de remobilização de metais é a degradação dos contaminantes orgânicos, o qual transfere os metais para formas mais móveis. A mudança do potencial redox nos sedimentos é um dos fatores mais importantes no controle da mobilidade dos poluentes (ZOUMIS et al, 2001).

Estudando a distribuição dos metais entre as diferentes fases, suas biodisponibilidade e toxicidade podem ser averiguadas; segundo Jain, 2004, as frações introduzidas pelas atividades humanas incluem as formas adsorvíveis, trocáveis e ligadas aos carbonatos, as quais são consideradas fracamente ligadas e podem estabelecer equilíbrio com a fase aquosa se tornando rapidamente disponível. Estas frações são as que representam maior risco ao ambiente.

A importância da forma química do metal na amostra faz com que a quantificação das diferentes formas do metal nas amostras de solo e sedimento seja mais significativa do que as concentrações totais. Diante disso, é da maior importância dispor de

informações sobre a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos, e a especiação é a ferramenta indispensável para se obter essa informação.

A poluição por metais pesados constitui ainda um sério problema devido à sua toxicidade e à sua habilidade de acumular na biota. Uma propriedade importante desses metais, que os diferencia de outros poluentes tóxicos, é que eles não são biodegradáveis no ambiente. No ecossistema aquático, os sedimentos são os adsorvedores dos metais pesados, mas quando ocorrem mudanças nas condições ambientais (pH, potencial redox, etc.) os sedimentos podem atuar como fonte de metais (MORILLO, USERO e GRACIA, 2002).

O destino final dos metais pesados e também de muitos compostos orgânicos tóxicos é sua deposição e soterramento em solos e sedimentos. Os metais pesados acumulam-se freqüentemente na camada superior do solo, sendo então acessíveis para as raízes das plantas cultivadas em plantações. Estes metais são comumente retidos nos solos e sedimentos por três vias:

- por adsorção sobre as superfícies das partículas minerais
- por complexação pelas substâncias húmicas das partículas orgânicas
- por reações de precipitação

A adsorção é o processo de maior importância para acumulação de metais pesados nos sedimentos. Os metais pesados se adsorvem predominantemente em colóides inorgânicos como argilas, óxidos e hidróxidos de metais, carbonatos e fosfatos. Porém, a adsorção dos metais traço também é influenciada por ligantes orgânicos como os ácidos húmicos e fúlvicos de origem natural e o EDTA (etilenodiamintetraacetato) de origem antrópica. A adsorção dos metais pesados é determinada como uma função do pH e da força iônica (BRADL, 2004).

As substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas) não existem naturalmente nas plantas vivas; elas são produtos intermediários no ciclo de decomposição da matéria orgânica. Os ácidos húmico e fúlvico e a humina são caracterizadas como substâncias ricas em grupos funcionais oxigenados tais como COOH, OH fenólico e/ou enólico, OH alcoólico e C=O de quinonas. Os ácidos húmicos e fúlvicos fixam os cátions metálicos através dos seus grupos –COOH pela formação de complexos. No caso dos ácidos fúlvicos, as interação mais importantes envolvem os grupos –COOH e um grupo –OH ligados aos carbonos adjacentes de um anel benzênico da estrutura polimérica, de maneira que o metal  $M^{2+}$  substitui dois íons  $H^+$ . Estas características conferem ao solo e sedimento contendo ácidos húmicos e fúlvicos importantes propriedades quelante e agregador de metais pesados (BAIRD, 2002).

As duas principais reações que ocorrem na superfície do sólido são a de troca iônica e de complexação. Os íons trocáveis que estão presentes na superfície do solo são principalmente de natureza eletrostática e os complexos que se formam na superfície são de natureza química. Os metais adsorvidos por natureza eletrostática estão mais disponíveis para os corpos de água; já os adsorvidos por natureza química para serem disponibilizados é necessário uma mudança nas condições físico-química da água (BRADL, 2004).

### **1.3 Revisão bibliográfica**

A literatura contendo estudos de metais pesados em solo e sedimento de ambientes aquáticos é muito vasta (SINGH et al, 2005; TÜZEN, 2003; CAPLAT et al, 2005). As abordagens são as mais amplas incluindo estudos sobre procedimentos de extração total,

pseudo-total e seqüencial, especiação, distribuição e acumulação de metais, comparação de procedimentos de extração, entre outros.

Em se tratando de estudos de risco ambiental devido à contaminação de solo ou sedimento por metais, a avaliação deve levar em conta inúmeras variáveis. Além das concentrações total e/ou pseudo-total, são indispensáveis informações detalhadas acerca da origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte do metal traço.

A etapa inicial em todos esses trabalhos invariavelmente é a determinação da concentração total dos elementos metálicos de interesse nas amostras de sedimento ou solo. O uso apenas deste parâmetro como um critério para atribuir o efeito potencial da contaminação do sedimento, todavia, é insustentável, pois corresponderia assumir que todas as formas de um dado metal têm igual impacto sobre o ambiente. A concentração total de metais no solo é usada apenas como uma informação inicial de contaminação.

Na literatura são descritos alguns métodos de digestão total para sedimento e solo. Monterroso et al, 2003, usaram água régia e HF concentrado, em reator selado, sob aquecimento a 100°C por 2 horas, para dissolver amostras de sedimentos de um lago da costa noroeste de Portugal. DePaula e Mozeto, 2000, determinaram a concentração total de Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Pb e Zn em amostras de sedimento seco coletadas de uma bacia intocada da costa sudoeste do Brasil, utilizando HF e HNO<sub>3</sub> concentrados para digestão, em bombas de teflon aquecidos a 100°C. Caplat et al (2005) estudaram a mobilidade dos metais pesados em sedimento do porto de Bessin na França, usando uma combinação de HNO<sub>3</sub>, HF e HClO<sub>4</sub> em banho de areia, sob aquecimento a 150°C até secar e 5 mL HCl concentrado para dissolver o resíduo. Jain, 2004, utilizou uma mistura de HF, HClO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> em um sistema aberto com aquecimento até secar e adição de HCl 1:1 para dissolver o resíduo ao final. Singh et al, 2005, e El-Azim e El-Moselhy, 2005, usaram HF e HClO<sub>4</sub> de acordo com o procedimento

realizado por Tessier et al, 1979. O uso de HF em combinação com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$ , permite uma estimativa mais acurada do metal total, pois recuperam os metais que compõe a estrutura cristalina; estes métodos são relativamente perigosos para o uso diário em laboratórios e requer equipamentos especializados (HENDERSHOT et al, 2000).

As restrições ao uso de HF devido ao ataque químico ao vidro, borracha natural, couro e muitos materiais orgânicos, além do risco à integridade física do analista (olhos, nariz, garganta, pele), fez com que a maioria dos estudiosos deste assunto recorresse à técnica de digestão pseudo-total nas determinações de metais em solo e sedimento. Bilali et al, 2002, determinaram a concentração total de metais em sedimento de um lago a partir da digestão da amostra com uma mistura de  $\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  na proporção 3:1:2 com aquecimento a  $95^\circ\text{C}$  por uma hora. Morillo et al, 2002, usaram uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$  em forno de microondas para avaliar o conteúdo total de metal em sedimento do rio Odiel na Espanha. Lee et al (2005) estudaram a contaminação de sedimento coletado à margem de uma rodovia, pela distribuição de metais; a concentração total dos metais foi determinada a partir da digestão total da amostra com uma mistura de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{HCl}$ . Cotta et al, 2006, utilizaram o método 3050 da Environmental Protection Agency (EPA) para avaliar a concentração pseudo-total de metais em sedimentos do rio Betari em São Paulo – Brasil.

A insuficiência como informação única das concentrações totais dos metais em solo e/ou sedimento para avaliar o impacto dos poluentes, por outro lado, levou à realização de diversos estudos para obtenção de informações detalhadas acerca da origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte do metal traço. Os procedimentos de extração sequencial constituem uma ferramenta importante para auxiliar a obtenção de respostas para diversos desses questionamentos.

O método de Tessier, desenvolvido por Tessier, Campbell e Bisson, 1979, é o mais utilizado dos métodos de extração sequencial; este método foi criado inicialmente para determinação de metais pesados em sedimentos, mas teve seu uso estendido para solos contaminados. A seqüência de reagentes empregada permite extrair as seguintes frações: trocável, ligada a carbonatos, ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês, ligada à matéria orgânica e a residual.

Jain em 2003 e Singh et al, em 2005, realizaram estudos em sedimentos dos rios Yamuna e Gomti, respectivamente, ambos na Índia, aplicando o método de extração sequencial de Tessier e avaliando a taxa de risco ambiental pelo critério RAC.

O método de Keller e Vedy foi desenvolvido a partir da junção dos métodos de Tessier e Shuman. A sua principal vantagem é subdividir a fração dos metais associados aos óxidos em dois tipos: os ligados aos óxidos de manganês e os ligados aos óxidos de ferro (LÃ et al, 2003).

O método de Miller que foi desenvolvido para solos contaminados com metais pesados, apresenta as seguintes frações: solúvel, trocável (com sal neutro), adsorvido especificamente, ácido-solúvel, ocluso em óxido de manganês, matéria orgânica, óxido de ferro amorfo, óxido de ferro cristalino e residual (LÃ et al, 2003).

Devido à diversidade de procedimentos existentes e à ausência de uniformidade nos diferentes protocolos adotados pelos inúmeros estudiosos do assunto, em 1987 a EC Standards, Measurement and Testing Programme, anterior BCR (European Community Bureau of Reference), propôs a padronização dos procedimentos de extração sequencial dos metais extraídos dos solos e sedimentos, facilitando assim a comparação dos resultados. Este esquema consiste em quatro frações: ácido-solúvel, redutível, oxidável e residual (TELLIER et al, 2002). Pelo protocolo original a fração ácido-solúvel (fração

trocável e ligada a carbonatos) deve ser extraída com 40 mL de ácido acético  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  sob agitação por 16 h.

Morrilo, Usero e Gracia, 2002, usaram o procedimento proposto pela BCR para estudar os metais Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn em sedimento do rio Odiel (Espanha), o qual é cercado por quase 80 mineradoras que estão em operação há mais de 100 anos. Tüzen, 2003, estudou o rio Yesilirmak em Tokat (Turquia) para identificar os poluentes gerados na planta industrial que fica a margem do rio (têxtil, açúcar, nutrição, etc.) que descarregam seus resíduos no rio. Caplat et al, 2005, analisaram a mobilidade dos metais pesados no sedimento do porto de Bessin na França, o qual precisa passar por processos de dragagem de tempos em tempos para manter a profundidade requerida para navegação. Nesse trabalho, a primeira fração foi extraída com 70 mL de ácido acético, para a dissolução completa de amostras ricas em carbonatos, seguindo o método de Ure et al. (1993).

A concentração de metal potencialmente disponível em solos e sedimentos constitui mais uma importante informação para estudos relacionados à saúde e risco ambiental, sendo muito útil na verificação de possíveis contaminações sem a necessidade de estimar a biodisponibilidade através de bioensaios. Para extrair os metais potencialmente disponíveis usa-se normalmente a solução de HCl diluída ( $0,1$  a  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) com diferentes tempos de agitação. Esse método tem a vantagem de ser rápido e empregar somente uma solução para extrair os metais disponíveis (BEVILÁQUA, 1996). Cotta et al, 2006, determinaram o teores de metais biodisponíveis em sedimento do rio Betari em São Paulo. Barreto et al, 2004, determinaram a concentração dos metais Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb potencialmente disponível no sedimento do lago Ipê, MS, Brasil, usando 25 mL de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com agitação por 2:30h. DePaula e Mozeto, 2000, determinaram a fração potencialmente biodisponível dos metais Cr, Cu, Pb e Zn no sedimento de uma bacia intocada da costa sudoeste do Brasil utilizando 25 mL de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com agitação por 2 h.

A distribuição espacial dos metais pesados tóxicos é outro parâmetro importante que pode contribuir nos estudos de contaminação de solo e sedimento, indicando se os metais têm origem em ações geológicas ou se estão associadas às atividades agrícolas pelo uso de fertilizantes ou adubos ou às atividades industriais.

O termo *risk assessment* pode ser associado à distribuição espacial de metais pesados em solo e sedimento e também ao potencial de disponibilização destes metais por essas matrizes às raízes das plantas cultivadas em plantações ou ao potencial de disponibilização dos metais aos corpos de água através do processo de dessorção dos produtos químicos, já que entre adsorção e dessorção estabelece-se um equilíbrio químico. As contaminações de solo, sedimento e água devem ser avaliados de acordo com o risco potencial aos seres humanos e ao meio ambiente (LOURENÇO e LANDIM, 2005).

#### **1.4 Critério RAC (Risk Assesment Code)**

O critério RAC (**Risk Assesment Code**), ou taxa de risco, avalia a disponibilidade dos metais na solução aplicando uma escala de percentagem à soma das frações trocável e ligada aos carbonatos em relação à concentração total do metal do sedimento ou solo (AZEVEDO, 2005). Segundo Caplat et al, 2005 e Morillo, Usero e Gracia, 2002 a fração ácido-solúvel (metal disponível) do procedimento da BCR corresponde à soma das frações trocável e ligada a carbonatos da extração seqüencial de Tessier. A classificação definindo os níveis de risco é apresentada na **Tabela 1**.

$$\text{RAC} = \{[\text{metal disponível}] / [\text{metal pseudo total}]\} \times 100$$

**Tabela 1** - Taxa de Risco.

<b>Risco</b>	<b>Critério (%)</b>
<b>Nenhum risco</b>	<b>&lt;1</b>
<b>Baixo risco</b>	<b>1-10</b>
<b>Médio risco</b>	<b>11-30</b>
<b>Alto risco</b>	<b>31-50</b>
<b>Altíssimo risco</b>	<b>&gt;50</b>

Fonte: JAIN, 2004

Por este critério, conforme apresentado na Tabela 1, sedimentos contendo metais ligados à fração trocável e aos carbonatos em proporção inferior a 1% pode ser considerado seguro ao meio ambiente. Porém, um sedimento com um total superior a 50% nessas frações pode ser considerado perigoso e entrar facilmente na cadeia alimentar (PERIN, 1985 apud JAIN, 2004).

## **1.5 Referências para controle de qualidade dos solos e sedimentos em relação aos metais**

### **➤ Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB**

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental é a agência do Governo do Estado de São Paulo responsável pela prevenção, controle, fiscalização, monitoramento e licenciamento de atividades geradoras de poluição, com a preocupação fundamental de preservar e recuperar a qualidade das águas, do ar e do solo. Criada em 24 de julho de 1968, pelo **Decreto nº 50.079**, a CETESB, com a denominação inicial de Centro Tecnológico de Saneamento Básico, incorporou a Superintendência de Saneamento Ambiental - SUSAM, vinculada à Secretaria da Saúde, que, por sua vez, absorvera a Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar - CICPAA que, desde agosto de 1960, atuava nos municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Mauá, na região do ABC da Grande São Paulo.

Edificada nessas bases, a CETESB tornou-se um dos 16 centros de referência da Organização das Nações Unidas - ONU para questões ambientais, atuando em estreita colaboração com os 184 países que integram esse organismo internacional. Tornou-se, também, uma das cinco instituições mundiais da Organização Mundial de Saúde - OMS para questões de abastecimento de água e saneamento, além de se tornar um órgão de referência e consultoria do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento - PNUD, para questões ligadas a resíduos perigosos na América Latina.

A CETESB, cumprindo sua atribuição de prevenir e controlar a poluição no Estado de São Paulo, publica com periodicidade de quatro anos uma lista preliminar de valores orientadores para proteção da qualidade de solos e das águas subterrâneas.

O emprego de listas com valores orientadores tem sido prática usual nos países com tradição na questão do monitoramento da qualidade de solos e águas subterrâneas e no controle de áreas contaminadas.

A CETESB adota os valores orientadores estabelecidos por um período de vigência de 4 anos (**Tabelas 2 e 3**), aplicando-os tanto na prevenção da poluição de solos e águas subterrâneas, como no controle de áreas contaminadas, a fim de efetuar o seu aprimoramento. Os valores atualmente em vigência foram aprovados pelo Relatório de Diretoria RD nº 195-2005 - E, de 23 de novembro de 2005.

Os Valores Orientadores são definidos e têm a sua utilização como segue:

**Valor de Referência de Qualidade** - é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo (**Tabela 2 e 3**). Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

**Valor de Prevenção** - é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea (**Tabela 2 e 3**). Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da

atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes.

**Valor de Intervenção** - é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico (**Tabela 2 e 3**). Para o solo, foi calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM<sub>ax</sub>, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, considerou-se como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do Ministério da Saúde - MS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização Mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. Em caso de alteração dos padrões da Portaria 518 do MS, os valores de intervenção para águas subterrâneas serão conseqüentemente alterados. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco.

**Tabela 2** - Valores orientadores de 26.01.2001 para solo e água subterrânea no estado de São Paulo.

Substância	Solo (mg kg <sup>-1</sup> de peso seco)					Água subterrânea (µg L <sup>-1</sup> )
	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção			Intervenção
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Alumínio	-	-	-	-	-	200
Cádmio	<0,5	3	10	15	40	5
Chumbo	17	100	200	350	1200	10
Cobalto	13	25	40	80	100	30
Cobre	35	60	100	500	700	2000
Cromo	40	75	300	700	1000	50
Manganês	-	-	-	-	-	100
Níquel	13	30	50	200	300	50
Zinco	60	300	500	1000	1500	5000

Fonte: CETESB, 2001

**Tabela 3** – Valores orientadores de 26.11.2005 para solo e água subterrânea no estado de São Paulo.

Substância	Solo (mg kg <sup>-1</sup> de peso seco)					Água subterrânea (µg L <sup>-1</sup> )
	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção			Intervenção
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial	
Alumínio	-	-	-	-	-	200
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20	5
Chumbo	17	72	180	300	900	10
Cobalto	13	25	35	65	90	5
Cobre	35	60	200	400	600	2000
Cromo	40	75	150	300	400	50
Manganês	-	-	-	-	-	400
Níquel	13	30	70	100	130	20
Zinco	60	300	450	1000	2000	5000

Fonte: CETESB, 2005

## 1.6 Algumas características dos metais em estudo

### ➤ Alumínio (Al)

O alumínio é o metal mais abundante em peso (depois do oxigênio e do silício) da crosta terrestre. Sua obtenção é a partir da bauxita, que pode ser  $\text{AlO.OH(Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O)}$  ou  $\text{Al(OH)}_3(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O)}$ . Os principais produtores de alumínio são a Austrália, Guiné Francesa, Jamaica e o Brasil (LEE, 1996). Este elemento é utilizado como material estrutural em construções, automóveis e aeronaves, na produção de ligas metálicas, indústrias elétricas, utensílios domésticos e de alumínio laminados para empacotamento alimentos. Compostos de alumínio são usados como antiácidos, antiperspirante, aditivos de alimentos e os sais de alumínio são amplamente usados em tratamento de água como coagulantes, reduzindo a matéria orgânica, cor, turbidez e níveis de microorganismos (WHO, 2003).

O teor limite de Al para a água potável é estabelecido pela US-EPA (United States - Environmental Protection Agency) em  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , já que teores mais elevados prejudicam o gosto e o cheiro da água (MINEROPAR, 2005). É o principal constituinte de um grande número de componentes atmosféricos, particularmente de poeira derivada de solos e partículas originadas da combustão de carvão. Em áreas urbanas, a concentração de Al na poeira das ruas varia de  $3,7$  a  $11,6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ . Na água, o alumínio é complexado e influenciado pelo pH, temperatura e pela presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. A solubilidade é baixa em pH entre 5,5 e 6,0. Uma característica interessante da química do alumínio é sua dissolução no solo para neutralizar a entrada de ácidos com as chuvas ácidas.

Nesta forma, ele é extremamente tóxico à vegetação e pode ser escoado para os corpos de água.

A principal via de exposição humana não ocupacional é pela ingestão de alimentos e água. A osteomalacia é observada em humanos expostos ao alumínio. Há considerável evidência que o alumínio é neurotóxico. O acúmulo de alumínio no homem tem sido associado ao aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer, o qual pode estar correlacionado com o nível de alumínio na água de abastecimento. Não há indicação de carcinogenicidade para o alumínio (CETESB, 2001).

### ➤ **Cádmio (Cd)**

O cádmio é um metal branco-azulado muito mole e está presente em muitos minerais sulfetados. Durante o intemperismo, o cádmio entra facilmente em solução como  $\text{Cd}^{2+}$ , íons complexos ( $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ , e outros) e quelatos orgânicos. O pH e o Eh (potencial redox) são os fatores que controlam a mobilidade dos íons de cádmio. Minérios deste elemento são raros. O cádmio ocorre associado a minérios de zinco, como a esfarelita ( $\text{ZnS}$ ), sendo que o mineral greenockita ( $\text{CdS}$ ) é um dos poucos minerais conhecidos por ter cádmio. Outra fonte de cádmio pode ser o mineral otavita ( $\text{CdCO}_3$ ) (MINEROPAR, 2005). O cádmio ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$  (CETESB, 2001).

O cádmio é usado como um anticorrosivo sendo eletrodepositado sobre o aço. Compostos de cádmio são usados como pigmento em plásticos, em baterias elétricas, componentes eletrônicos e reatores nucleares (WHO, 2003).

A maior fonte de poluição de cádmio é a queima de combustíveis fósseis (carvão ou óleo), na incineração de resíduos sólidos urbanos e nas emissões de fundições de Cu, Pb e Zn. O fumo é outra importante fonte de cádmio, com isso o organismo de fumantes tem duas vezes mais cádmio que os de não fumantes (MINEROPAR, 2005).

A absorção e acumulação de Cd em plantas ocorrem de forma limitada. Em locais onde há alta concentração (centenas de  $\text{mg kg}^{-1}$ ) ocorre redução do crescimento vegetal. Plantas expostas por longos períodos ao cádmio podem desenvolver tolerância a esse metal (CETESB, 2001).

Exposição aguda por inalação de óxido de cádmio resulta em pneumotites agudas com edema pulmonar, podendo ser letal, e por ingestão de sais de cádmio solúvel causa gastroenterites agudas. O efeito crônico geralmente ocorre no rim em decorrência do acúmulo de cádmio neste órgão. O sintoma mais comum é “proteinúria”, ou seja, perda de proteínas através da urina. Também são reportados, disfunções renais e danos no rim (CETESB, 2001).

A Organização Mundial de Saúde estabelece como padrão de potabilidade para Cd de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$  (CETESB, 2001).

## ➤ **Cobalto (Co)**

O cobalto ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 23 mg kg<sup>-1</sup>. Os minérios economicamente importantes são a cobaltita, CoAsS, a esmaltita, CoAs<sub>2</sub>, e a linneíta, Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Estão sempre associados com minérios de Ni, frequentemente com minérios de Cu e às vezes com minério de Pb (LEE, 1996). Este metal é relativamente móvel em ambientes oxidantes ácidos, porém, devido a sua forte afinidade sortiva com argilominerais e óxidos hidratados de Fe e Mn esse metal não migra em fases solúveis (MINEROPAR, 2005).

A maior parte do cobalto é destinada a superligas de Ni, Cr, Co e Mo da indústria aeroespacial, utilizado no aumento da resistência do aço de ferramentas, usado como catalisador na indústria de petróleo e na polimerização de glicerídios não saturados (MINEROPAR, 2005). As fontes naturais de cobalto são as poeiras carregadas pelo vento, o spray marinho, vulcões, incêndios de florestas e emissões biogênicas marinhas e continentais. As fontes antrópicas de cobalto incluem a queima de combustíveis fósseis, lodo de esgoto, fertilizantes fosfatados, minérios de cobalto fundido e mineração, produção de ligas de cobalto e indústrias que usa ou processa compostos de cobalto. A maior fonte de exposição de cobalto para a população são os alimentos. A vitamina B12 encontrada em alimentos de origem animal contém quantidades pequenas de cobalto. Porém, os vegetais verdes e os cereais frescos são as fontes mais ricas em cobalto (WHO, 2006).

Para os seres humanos, a inalação é uma via de exposição insignificante, exceto em casos de exposição ocupacional. Exposição aguda pode levar a depressão da absorção de iodo, anorexia, náuseas, vômitos e diarreia. Sintomas neurotóxicológicos incluem dor de cabeça e mudanças nos reflexos. Exposição crônica pode provocar a completa perda do olfato, problemas gastrointestinais, dilatação do coração, trombose secundária, aumento dos

eritrócitos no sangue, e diminuição de absorção de iodo pela tiróide. Não existe nenhuma evidência de carcinogenicidade ao ser humano, mesmo para aqueles expostos ocupacionalmente através da via de inalação (CETESB, 2001).

### ➤ **Cobre (Cu)**

O mineral mais importante de cobre é a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) (MINEROPAR, 2005). O cobre ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ . Na indústria é utilizado para fiação elétrica, galvanização, produção de ligas, conservante de pintura, em construção e tubulações hidráulicas. Na forma de sulfato de cobre é usado como algicida e fungicida. Tem uma grande afinidade com a matéria orgânica. Quando o pH está em torno do neutro, a maioria do cobre inorgânico da solução está complexado com carbonatos, nitratos, sulfatos e cloretos (CETESB, 2001).

Em água pura, o  $\text{Cu}^{2+}$  é o íon mais comum (US EPA, 1995) formando complexos com os íons hidróxido e carbonato. A formação da malaquita insolúvel  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  é o principal fator no controle do nível de íon  $\text{Cu}^{2+}$  livre em solução aquosa. O íon  $\text{Cu}^{2+}$  é a espécie principal em água em pH superior a 6; em pH 6-9.3, predomina o  $\text{CuCO}_3$  aquoso e em pH 9,3-10,7, a espécie predominante é  $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  (WHO, 2004).

O cobre é um micro nutriente essencial para todos os organismos. Nas plantas desempenha um papel fundamental na fotossíntese, respiração, distribuição de carboidratos, redução e fixação do nitrogênio, metabolismo das proteínas e paredes celulares e síntese da lignina. O cobre em excesso é tóxico às bactérias e fungos; com isso, tem sido utilizado como fungicida (MINEROPAR, 2005). Este elemento é essencial para uma boa

saúde, porém a sua ingestão pode causar queimação epigástrica, náuseas, vômitos e diarreia. Podem ocorrer lesões no trato gastrointestinal e indução de anemia hemolítica. A inalação de cobre produz sintomas similares a silicose e dermatites de contato. Efeito crônico é raramente reportado, exceto para portadores do Mal de Wilson, doença congênita que provoca acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim resultando em anemia hemolítica, anormalidades neurológica e córnea opaca (CETESB, 2001).

Muitas nações usam como limite máximo na água, para proteção à saúde humana,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  (CETESB, 2001).

### ➤ **Chumbo (Pb)**

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, mole, maleável, dúctil e um fraco condutor de eletricidade. A forma principal de ocorrência natural de chumbo é o mineral galena (MINEROPAR, 2005) e numa concentração média de  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ . É usado para a produção de baterias, pigmentos e produtos químicos. Este elemento está presente em combustível fóssil, embora a partir da década de 80 sua concentração tenha diminuído drasticamente. O chumbo é lançado para a atmosfera em grande quantidade em área urbana por incineração de resíduos e descarga de efluentes. Uma fonte elevada de chumbo provém de resíduos metalúrgicos/sucata (CETESB, 2001).

A concentração natural de Pb em águas superficiais está estimada em  $0,02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Na água potável, as concentrações estão usualmente abaixo de  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , porém, se o encanamento residencial contiver chumbo, a concentração pode chegar a  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Este elemento forma na água, complexos pouco solúveis com muitos ânions, incluindo, hidróxidos, carbonatos, sulfitos e sulfatos, além de ácidos húmicos e fúlvicos. A sorção ao sedimento tem papel chave em sua dinâmica ambiental. Preferencialmente se adere às frações de menores tamanhos. A desorção é um processo lento. A presença de cobre e zinco e outros metais retardam sua absorção. O chumbo inorgânico pode ser metilado para diversas formas orgânicas. É encontrado em altas concentrações em plantas aquáticas que crescem em corpos de água que recebem rejeitos industriais ou de minerações.

De uma maneira geral, para a população adulta não fumante, a principal via de exposição é pela ingestão de alimentos e água. Para crianças, as principais vias são os alimentos, água, ar, poeira e solo. A absorção no ser humano via inalação varia de 4 a 200 µg/dia (CETESB, 2001).

O efeito agudo geralmente é restrito a exposição ocupacional. Os primeiros sintomas são fadiga, anemia e distúrbios neurológicos. A anemia é decorrência de sua ação negativa sobre a síntese de hemoglobina. Este sintoma foi observado em crianças que absorveram 40 µg/L/dia. Dependendo do nível e duração da exposição, o chumbo pode resultar em uma variedade muito grande de efeitos, desde efeitos subcelulares a mau funcionamento geral do corpo, de inibição de enzimas a mudanças morfológicas e a morte. As crianças são, geralmente, mais sensíveis do que os adultos.

Segundo Landrigan (1988 apud MOORE 1990) o adulto absorve 10 % de chumbo que passa pelo trato digestivo, enquanto que crianças absorvem 50%, sendo a maior parte retida e acumulada no esqueleto, apresentando meia-vida de 20 anos. Os efeitos crônicos produzem sintomas de perda de apetite, constipação, anemia, fraqueza, cólicas e dores musculares e nas juntas. Os efeitos incluem hipertensão, disfunção renal, mau formação congênitas, diminuição da quantidade de espermatozoides e danos ao sistema nervoso periférico,

afetando principalmente a camada de mielina das fibras motoras. Quando o chumbo afeta o sistema nervoso central, as crianças também são mais susceptíveis que os adultos. O efeito sobre o coração é indireto, pois o chumbo atua no sistema nervoso autônomo. Não há indícios de carcinogenicidade para seres humanos (CETESB, 2001).

Este elemento não é essencial na nutrição e está presente em concentrações muito baixas na natureza. Entretanto, tem efeito cumulativo e pode ser carcinogênico e teratogênico (MINEROPAR, 2005).

### ➤ **Cromo (Cr)**

O cromo é um elemento metálico que apresenta uma grande variação nos estados de oxidação, desde +2 até +6, além de formar complexos catiônicos e aniônicos. O mais importante mineral de cromo é a cromita (MINEROPAR, 2005). O cromo ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . O uso primário metalúrgico do cromo é produção de ligas que são usadas em aço inox e outros produtos especializados. Os cromitos são primeiramente convertidos em dicromato de sódio e depois usados na manufatura de ácido crômico, pigmentos e agentes tânico para couro. As emissões atmosféricas de cromo são provenientes das indústrias, queima de combustíveis fósseis e incineração de resíduos. O lodo de esgoto pode conter elevados níveis de cromo ( $900 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estudos em áreas com aplicação de lodo no solo mostram aumento de teor deste metal no solo e nas plantas. Importância particular tem a concentração encontrada nas forragens para animais. Estudos mostram altos níveis de cromo em gramíneas (CETESB, 2001).

Na maioria dos solos ocorre em baixas concentrações, de 2 a 60 mg kg<sup>-1</sup>. Na água, o teor natural é baixo entre 0,001 a 0,010 mg L<sup>-1</sup>. Níveis altos, acima de 665 mg kg<sup>-1</sup> são encontrados em sedimentos de embasamentos ricos em cromo.

A Organização Mundial de saúde recomenda como padrão de potabilidade para Cr 0,05 mg L<sup>-1</sup>; neste caso é assumido que o Cr<sup>6+</sup> é a espécie dominante. A EPA (1989) desenvolveu padrão menos restritivo de 0,12 mg L<sup>-1</sup>, que foi derivado com base em ingestão crônica de água contendo Cr<sup>3+</sup> e Cr<sup>6+</sup> (CETESB, 2001).

Este elemento na forma de Cr<sup>3+</sup> é essencial, pois funciona aumentando a tolerância à glicose no sangue e dessa forma potencializando a ação da insulina. Todos os compostos de cromo devem ser considerados tóxicos. A inalação de altos níveis de Cr<sup>6+</sup> pode causar irritações nasais, tais como sangramentos, ulcerações e até buracos no septo nasal. A ingestão de grandes quantidades de Cr<sup>6+</sup> pode causar desordens estomacais e úlceras, convulsões, danos nos rins e fígado e até morte. O contato com a pele de certa quantidade de Cr<sup>6+</sup> pode causar ulcerações (MINEROPAR, 2005). Existem evidências suficientes para carcinogenicidade respiratória por exposição ocupacional, via inalação, durante a produção de cromados. Estudos em trabalhadores da produção de sais e pigmentos cromados mostram aumento no risco de desenvolver carcinoma bronquial e no septo nasal. Não existem evidências de carcinogenicidade por ingestão oral (CETESB, 2001).

### ➤ **Manganês (Mn)**

O manganês é o décimo-segundo elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre (LEE, 1996). Os principais minerais do manganês são a magnetita e a ilmenita, porém a maior quantidade é contida em óxidos secundários de  $Mn^{4+}$  (MINEROPAR, 2005). O manganês ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de  $950 \text{ mg kg}^{-1}$  (CETESB, 2001). É um constituinte importante de quase todos os aços, pois aumenta sua dureza e sua resistência (MINEROPAR, 2005).

O ciclo de oxi-redução é importante no controle da dinâmica do manganês que é semelhante ao do ferro. Na interface água-sedimento, quando o oxigênio dissolvido é zero ocorre sua redução para a forma dissolvida ( $Mn^{2+}$ ) retornando para a coluna de água. Altos potenciais redox também reduzem o manganês. A taxa de oxidação no sedimento aumenta na presença de bactérias oxidativa de manganês (CETESB, 2001).

O manganês é um micro-nutriente essencial para todos os organismos. As deficiências em Mn são comumente associadas com solos alcalinos, onde ele ocorre sob a forma de complexos fracamente solúveis. Em solos ácidos o Mn está disponível, podendo atingir até concentrações perigosas. Nas plantas o Mn é essencial na produção da clorofila e nos animais é necessário para o desenvolvimento ósseo normal, para a reprodução e para o funcionamento do sistema nervoso central. A exposição a quantidades altíssimas de Mn por longos períodos de tempo pode afetar as habilidades motoras causando doenças do tipo Parkinson, em problemas respiratórios e disfunções sexuais (MINEROPAR, 2005).

O padrão de potabilidade de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  está baseado mais em considerações estéticas do que de saúde (CETESB, 2001).

## ➤ Níquel (Ni)

O níquel ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 75 mg kg<sup>-1</sup> (CETESB, 2001), é um metal prateado, mal condutor de calor e eletricidade. A matéria orgânica apresenta forte habilidade de sorver o Ni, assim é esperada sua concentração em carvões e no petróleo. Uma grande quantidade do Ni<sup>2+</sup> nos sedimentos de drenagens está contida em silicatos e óxidos. A solubilidade limitada do Ni<sup>2+</sup> pode ocorrer sob condições de pH baixo, mas a mobilidade é geralmente reduzida pela tendência do elemento ser sorvido por argilominerais ou por óxidos hidratados de Fe e Mn (MINEROPAR, 2005). Em ambientes reduzidos, forma sulfitos insolúveis. Em condições aeróbias e pH inferiores a 9 se complexa com hidróxidos, carbonatos, sulfatos e ligantes orgânicos. Há uma significativa correlação entre as concentrações de níquel e alumínio (CETESB, 2001).

Seu uso principal é em ligas e aços inoxidáveis. Os aços de níquel são utilizados em ferramentas, materiais para a indústria automotiva, aeroespacial, construção civil, petrolífera e elétrica, devido sua resistência à corrosão e dureza. O níquel é usado também em baterias, para dar a coloração verde em vidros e como catalisador na hidrogenação de óleos vegetais (MINEROPAR, 2005).

O Ni é um elemento-traço essencial para a vida de muitas espécies sendo um elemento-chave para diversas hidrogenases e uréases de plantas. No entanto, seus compostos são considerados extremamente tóxicos para os vegetais. O efeito mais danoso do níquel a saúde humana é a reação alérgica, por meio de jóias ou outros objetos (MINEROPAR, 2005).

A inalação é uma via importante de exposição ao níquel e seus sais em relação a riscos à saúde humana. A via gastrointestinal é de menor importância. O níquel está

normalmente presente em tecidos humanos e sob condições de alta exposição, esses níveis podem crescer significativamente. A ocorrência de toxicidade aguda é rara. Exposição crônica pode provocar irritação de pele e olhos. Dermatites é um resultado comum à sua exposição, principalmente para mulheres. Rinite, sinusite, perfurações no septo nasal e asma têm sido reportados em exposição ocupacional de trabalhadores de refinaria e siderúrgicas. Há falta de evidência de carcinogenicidade através da inalação de metal níquel presente em poeiras (CETESB, 2001).

### ➤ **Zinco (Zn)**

O zinco é um metal branco azulado, brilhante, quebradiço a temperaturas normais e um razoável condutor de eletricidade. Seu principal mineral é a esfalerita (MINEROPAR, 2005) e ocorre na crosta terrestre em uma concentração de  $70 \text{ mg kg}^{-1}$  (CETESB, 2001). Tem ampla variedade de uso, sendo o mais importante deles a galvanização, produção do latão e o óxido para pigmentos brancos (MINEROPAR, 2005).

Em sedimentos de drenagens, o Zn está contido principalmente em silicatos ferromagnesianos e em óxidos que se intemperizam muito vagarosamente na maioria dos ambientes. Ele pode ser mobilizado mais rapidamente pela dissolução dos sulfetos ou contaminantes metálicos em água de drenagens ácidas (MINEROPAR, 2005).

Em condições aeróbias,  $\text{Zn}^{2+}$  é espécie predominante para pH ácido. Em condições anaeróbias, forma ZnS entre pH 1 a 14. O zinco se adere rapidamente a muitos ligantes orgânicos, principalmente na presença de compostos de nitrogênio e enxofre doadores de átomos (CETESB, 2001).

O Zn é um elemento traço essencial em todos os sistemas vivos, desempenhando um papel importante nas atividades enzimáticas, metabolismo de ácidos nucléicos, síntese de proteínas, manutenção da estrutura e função das membranas, atividade hormonal, reprodução e maturidade sexual. É um elemento de baixa toxicidade e não é classificado como carcinogênico (MINEROPAR, 2005).

A principal via de exposição humana é a ingestão. A inalação é uma fonte insignificante para exposição não ocupacional. Ingestão superior a 72 g de Zn produz sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras irritações gastrointestinais. Em exposição ocupacional os trabalhadores podem mostrar distúrbios gastrointestinais e disfunções do fígado (CETESB, 2001).

## **2 OBJETIVOS DO TRABALHO**

- Avaliar a distribuição de metais em sedimento dos lagos formados no riacho Cambé em Londrina pelas concentrações disponíveis, potencialmente disponíveis e pseudo-total.
  
- Avaliar a taxa de risco ambiental pelo critério RAC devido à presença dos metais Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solo e sedimento.

### 3 ÁREA DE ESTUDO

Londrina está localizada no norte do estado do Paraná, região Sul do Brasil. O município de Londrina possui uma farta e bem distribuída rede de drenagem. Os rios do município são todos de caráter perene e escoam sobre o relevo que possui orientação genérica na margem esquerda do rio Tibagi. Neste trabalho foram estudados o lago Igapó e o lago Cambezinho que está localizado no parque Arthur Thomas, ambos pertencentes à mini-bacia do riacho Cambé que tem à sua esquerda o ribeirão Limoeiro e, à sua direita o ribeirão Três Bocas, do qual é tributário. O riacho Cambé (conhecido como ribeirão Cambé) tem sua nascente no trevo das estradas Londrina/Cambé – São Paulo/Curitiba (S 23°17'06,5'' – HO 51°14'00,0'') recortando a cidade de Londrina no sentido noroeste/sudeste, num percurso de 21,5 km até desaguar no ribeirão Três Bocas (TAGIMA, 2005). A bacia hidrográfica do rio Três Bocas faz parte da bacia hidrográfica do rio Tibagi que se liga às bacias hidrográficas do rio Paranapanema, Paraná e finalmente à bacia Platina.

O **lago Igapó** foi criado em Londrina em 10 de dezembro de 1959, através do represamento do ribeirão Cambé para solucionar o problema da drenagem, dificultada por uma barragem natural de pedra. Inicialmente pensou-se em dinamitar a barragem, mas prevaleceu a idéia de formar um lago. O nome Igapó vem da língua tupi, que significa transvazamento de rios e devido ao lago ser fragmentado por ruas e avenidas, este foi dividido nos lagos: Igapó I, Igapó II, Igapó III e Igapó IV (WIKIPÉDIA,2006).

O **parque Arthur Thomas** onde está localizado o lago Cambezinho representa um dos últimos remanescentes florestais de Mata Atlântica da região norte do Estado. Com área total de 85,47 ha, foi criado em 1975, a partir de uma doação da Companhia de Terras Norte do Paraná ao município de Londrina, sendo aberto a visitação pública em

1987, quando recebeu diversos equipamentos que aprimoraram a sua estrutura. Localizado no perímetro urbano da cidade, a apenas 6 km do centro, caracteriza-se como uma floresta urbana. No parque encontram-se várias espécies vegetais nativas como cedro, figueira, canjarana, pau d'alho, caroba, gurucaia, monjoleiro e aroeira (PARQUE ARTHUR THOMAS, 2006).

Apesar da beleza o riacho Cambé sofre com inúmeras agressões entre a nascente contaminada por lixo como garrafas, latas, óleo combustível, entre outros e sua foz dominada por uma coloração escura e a espuma gerada na estação de tratamento de esgoto da cidade de Londrina. Além destes, há ainda os problemas de entulho deixado no rio após pavimentação de ruas, ocupação irregular de famílias nos fundos de vale e por grandes residências, atividades agrícolas e resíduos industriais (CAVAZOTTI, 2006).

Os pontos selecionados para este estudo, num total de seis, estão indicados na **Figura 1**, sendo:

**Ponto 1:** foz do Córrego do Rubi no lago Igapó III;

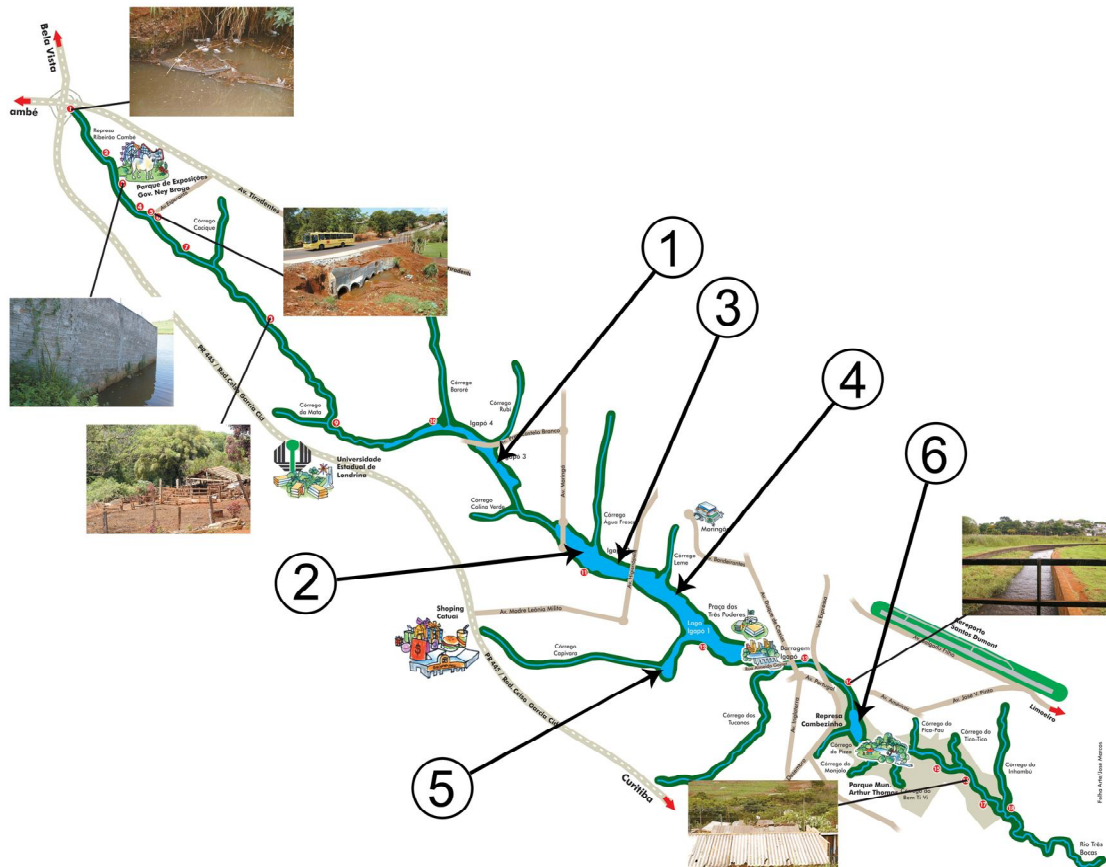
**Ponto 2:** foz do córrego Água Fresca no lago Igapó II;

**Ponto 3:** próximo a Avenida Higienópolis no lago Igapó II;

**Ponto 4:** foz do Córrego do Leme no lago Igapó I;

**Ponto 5:** foz do córrego Capivara (baía da Capivara) no lago Igapó I;

**Ponto 6:** lago Cambezinho (parque Arthur Thomas).



**Figura 1** - Ilustração das principais represas formadas ao longo do riacho Cambé, com indicação dos locais de coletas de sedimento (Imagem cedida pela Folha de Londrina).

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Todos os materiais e vidrarias, previamente lavados, foram descontaminados por imersão em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por 48h, enxaguados com água deionizada e secos à temperatura ambiente. Os reagentes usados nas extrações e aberturas de amostras eram de grau p.a.

As soluções e amostras foram preparadas com água ultrapura. Os padrões metálicos de estoque (1.000 µg mL<sup>-1</sup>) de Co, Cr, Al, Cu, Mn (Merck), Ni, Pb, Zn (Carlos Erba) e Cd (Riedel de Haen) e foram preparados diluindo-se o conteúdo das bisnagas, 1.000 mg do metal, para 1 litro com água ultrapura. As soluções de trabalho foram preparadas pela diluição sucessiva destes padrões, sendo que as medidas foram realizadas em um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) da Perkin Elmer Optima 3300 Dv pertencente à EMBRAPA SOJA de Londrina-PR.

Os padrões metálicos para obtenção das curvas de calibração foram preparados contendo simultaneamente todos os elementos estudados. A concentração de cada elemento nos padrões multielementares é indicada na **Tabela 4** juntamente com o comprimento de onda selecionado para as determinações.

**Tabela 4 -** Dados das curvas analíticas para determinação da concentração de metais em extratos de solo e sedimento por ICP-AES.

Elementos ( $\mu\text{g/mL}$ )	P 0	P 1	P 2	P 3	P 4	Comprimentos de onda/nm
Al	0	5,00	10,00	20,00	40,00	308,215
Cd	0	0,10	0,20	0,50	1,00	228,802
Cu	0	0,50	1,00	3,00	5,00	324,752
Cr	0	0,25	0,50	0,75	1,50	267,716
Ni	0	0,25	0,50	0,75	1,50	231,604
Zn	0	0,25	1,00	2,00	4,00	213,857
Pb	0	5,00	15,00	30,00	60,00	220,353
Mn	0	3,50	7,50	15,50	22,50	257,610
Co	0	0,05	0,10	0,50	1,00	228,616

#### 4.1 Coleta e preparo das amostras

As coletas de amostras foram realizadas no mês de março de 2006 em um período de chuva.

Os sedimentos foram coletados com um coletor cilíndrico do tipo gravidade, contendo um tubo de acrílico com 9,0 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento. Os tubos acrílicos contendo os sedimentos foram mantidos em caixa térmica até a chegada ao laboratório. Os testemunhos coletados foram fatiados em porções de 5 cm com auxílio de uma faca inoxidável, enquanto o sedimento era retirado do interior do tubo com auxílio de um suporte mecânico. O corte dos sedimentos em fatias foi realizado nos dias seguintes à coleta. As fatias de sedimento foram transferidas para um béquer e levadas para secagem em estufa a 50 °C até atingir peso constante.

As amostras de solo foram coletadas a 20 cm de profundidade da superfície, nas adjacências dos locais de coleta de sedimento com auxílio de um trado, transferidas para sacos plásticos e conservadas em caixa térmica até a chegada ao laboratório. Os solos também foram secos em estufa a 50 °C até atingir massa constante. Para cada ponto de coleta de sedimento foi coletada uma amostra de solo adjacente, exceto para os pontos 2 e 3 que são próximos e se encontram no mesmo lago.

Após a secagem das amostras de solo e sedimento, as mesmas foram trituradas em almofariz com auxílio de um pistilo (ambos de porcelana), peneiradas em uma peneira granulométrica de 63 µm e armazenadas em frascos plásticos para a determinação de pH e extrações de metais da fração ácido-solúvel, potencialmente disponível e pseudo-total.

## **4.2 Determinação do pH**

A massa de solo seca de aproximadamente  $4,0000 \pm 0,0001$  g foi transferida para um recipiente plástico e adicionados 10 mL de água ultrapura obtida no momento da determinação. O conjunto foi agitado mecanicamente por 10 minutos, deixado em repouso por outros 10 minutos para sedimentação e em seguida introduzidos o eletrodo de vidro e o sensor de temperatura (HANNA modelo HI 9321) ao sobrenadante. As leituras dos valores de pH foram feitas após a estabilização do sinal. As determinações foram realizadas com três repetições.

### 4.3 Extração dos metais potencialmente disponíveis

A fração de metais potencialmente disponíveis nas amostras de sedimento ou solo foi extraída por um ataque ácido moderado. Para esta extração transferiu-se  $1,0000 \pm 0,0001$  g de amostra seca para erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL de solução extratora de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado. As misturas foram submetidas a agitação mecânica em uma mesa agitadora (Nova Ética – modelo 109) a 200 rpm por 2h30min à temperatura ambiente. Após a agitação as amostras foram filtradas usando funil e membrana de filtração com poros de  $8 \mu\text{m}$  e diâmetro de 12,5 cm (Quanty<sup>®</sup> JP42 – faixa azul) em balões de 50 mL e completou-se o volume até o menisco. Os extratos filtrados foram transferidos para frascos de polietileno e armazenados a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  até a determinação dos metais por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES). Todas as extrações foram realizadas com três repetições.

### 4.4 Extração dos metais da fração ácido-solúvel

Esta extração química seguiu o esquema de extração seqüencial proposto pela European Union's Standards, Measurements and Testing program (BCR) que consiste de quatro frações: ácido-solúvel, reduzível, oxidável e residual. Neste trabalho extraiu-se apenas a fração ácido-solúvel (íons trocáveis e ligados a carbonatos) que era de interesse específico. Para extração dessa fração o ácido acético  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado foi utilizado como solução extratora.

As extrações foram realizadas transferindo-se  $1,0000 \pm 0,0001$  g de amostra seca a um erlenmeyer de 125 mL, ao qual adicionou-se 40 mL da solução extratora. A mistura foi submetida à agitação mecânica em uma mesa agitadora (Nova Ética – modelo 109) a 200 rpm por 16 h à temperatura ambiente. Após a agitação as amostras foram filtradas usando funil e membrana de filtração com poros de 8  $\mu$ m e diâmetro de 12,5 cm (Quanty® JP42 – faixa azul) em balões de 50 mL, sendo o volume completado à marca. Os extratos filtrados foram transferidos para frascos de polietileno e armazenados a 4 °C até a determinação dos metais por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES). Todas as extrações foram realizadas com três repetições.

#### **4.5 Extração pseudo-total dos metais**

Esta extração química seguiu o MÉTODO 3050B da Environmental Protection Agency (EPA). Para realizar a digestão foram transferidas porções de  $1,0000 \pm 0,0001$  g de amostra seca para vasos digestores, aos quais adicionou-se inicialmente 10 mL de HNO<sub>3</sub> 1:1. Cobriu-se os vasos com vidro de relógio, agitou-se a mistura e submeteu-se a aquecimento a  $95 \pm 5$  °C em refluxo por 15 minutos sem deixar ferver. Após este período as misturas foram resfriadas e adicionou-se 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. A seguir as coberturas foram recolocadas e a misturas levadas a aquecimento por mais 30 mim. Este procedimento foi repetido até que a fumaça castanha não fosse mais gerada indicando que a reação estava completa. O volume foi reduzido a mais ou menos 5 mL e deixado resfriar. Em seguida, adicionou-se 2 mL de água ultrapura e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%; as misturas foram recobertas e aquecidas até cessar a efervescência. Posteriormente, o peróxido de hidrogênio

foi adicionado em porções de 1 mL, sempre com leve aquecimento até efervescência mínima, sem ultrapassar um máximo de 10 mL. O volume da mistura foi reduzido novamente a mais ou menos 5 mL e deixado resfriar. Considerando que as leituras dos extratos seriam realizadas em espectrômetros de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES), acrescentou-se 10 mL de HCl concentrado e aqueceu-se a mistura por 15 minutos em refluxo. As misturas foram filtradas usando funil e membrana de filtração com poros de 8  $\mu\text{m}$  e diâmetro de 12,5 cm (Quanty<sup>®</sup> JP42 – faixa azul) em balões de 100 mL os quais foram completados até a marca. Os extratos filtrados foram transferidos para frascos de polietileno e armazenados a 4 °C até a determinação dos metais por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES). Todas as análises realizadas foram com três repetições.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Variação do pH nos solos

Na **Tabela 5** são mostrados os valores experimentais de pH das amostras de solo adjacentes aos das amostras de sedimento.

**Tabela 5** – Valores experimentais de pH para amostras de solos.

<b>Pontos de Coleta</b>	<b>pH</b>
<b>Ponto 1 - Igapó III</b>	5,52
<b>Ponto 2 - Igapó II</b>	5,31
<b>Ponto 3 - Igapó II</b>	5,31
<b>Ponto 4 - Igapó I - foz Leme</b>	4,86
<b>Ponto 5 - baia Capivara</b>	6,54
<b>Ponto 6 - Pq. Arthur Thomas</b>	6,46

### 5.2 Distribuição dos metais no solo e sedimento e avaliação do risco ambiental

Dado o nosso interesse em avaliar a distribuição de metais (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) em amostras de sedimento dos lagos formados ao longo do riacho Cambé em Londrina e, principalmente, avaliar a taxa de risco ambiental devido à presença desses metais em cada um dos locais estudados, as amostras de sedimento coletadas foram fatiadas

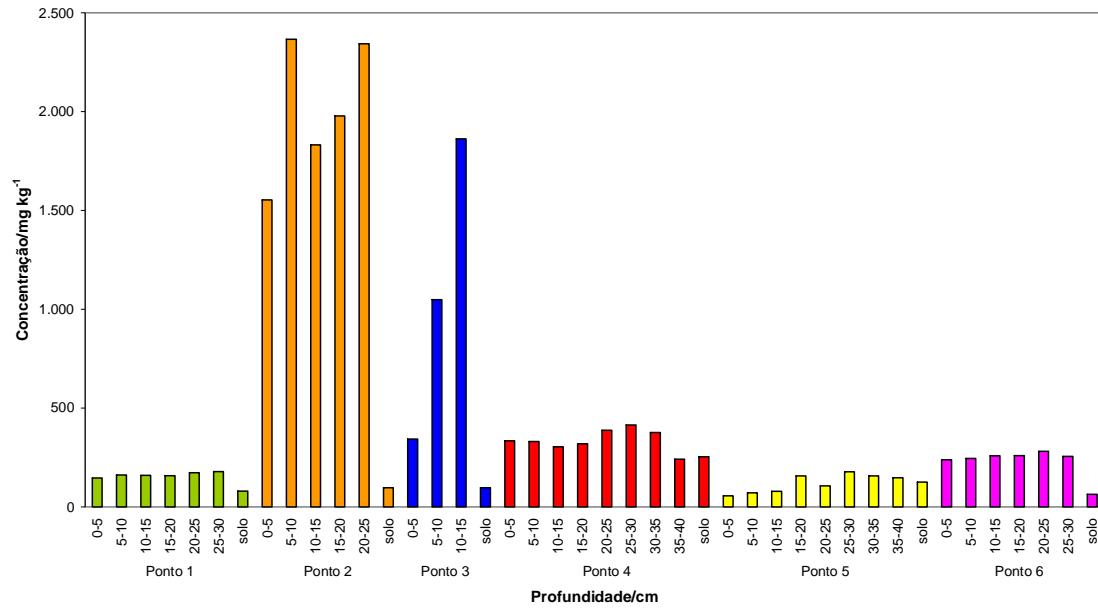
em porções de 5 cm. Os perfis de distribuição de metais disponível, potencialmente disponível e pseudo-total são apresentados a seguir, separadamente por elemento, sendo que para cada elemento é apresentado também uma figura contendo as taxas de risco calculadas pelo critério RAC.

### ➤ **Alumínio**

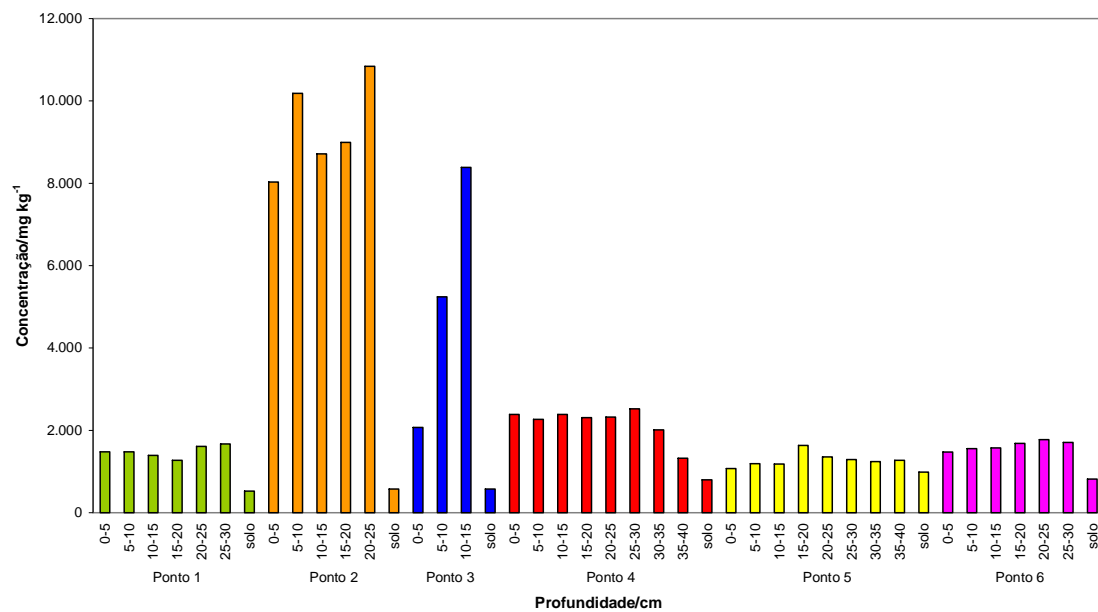
É importante destacar inicialmente que o alumínio é o terceiro elemento mais abundante em peso na crosta terrestre e que para este elemento em solo a CETESB, 2005, não estabelece nenhum valor orientador.

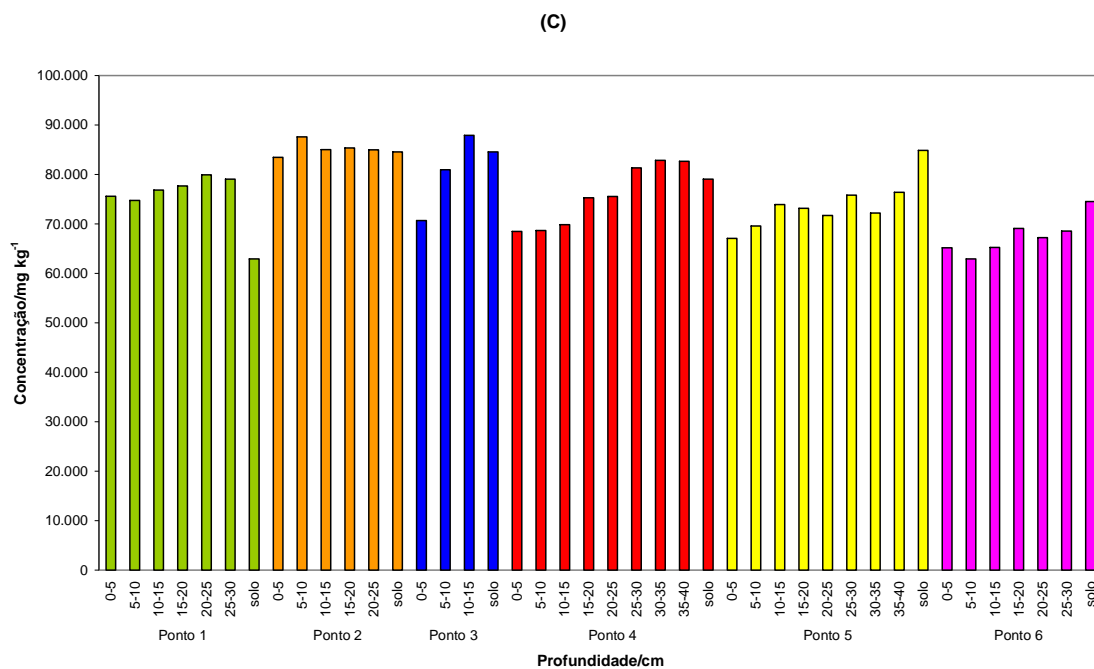
Nas **Figuras 2A, 2B e 2C** encontram-se ilustrados os perfis de distribuição de alumínio experimentalmente determinados para as amostras de sedimento e solo, e na **Figura 3** são mostradas as taxas de riscos ambiental, calculadas pelo critério RAC.

(A)

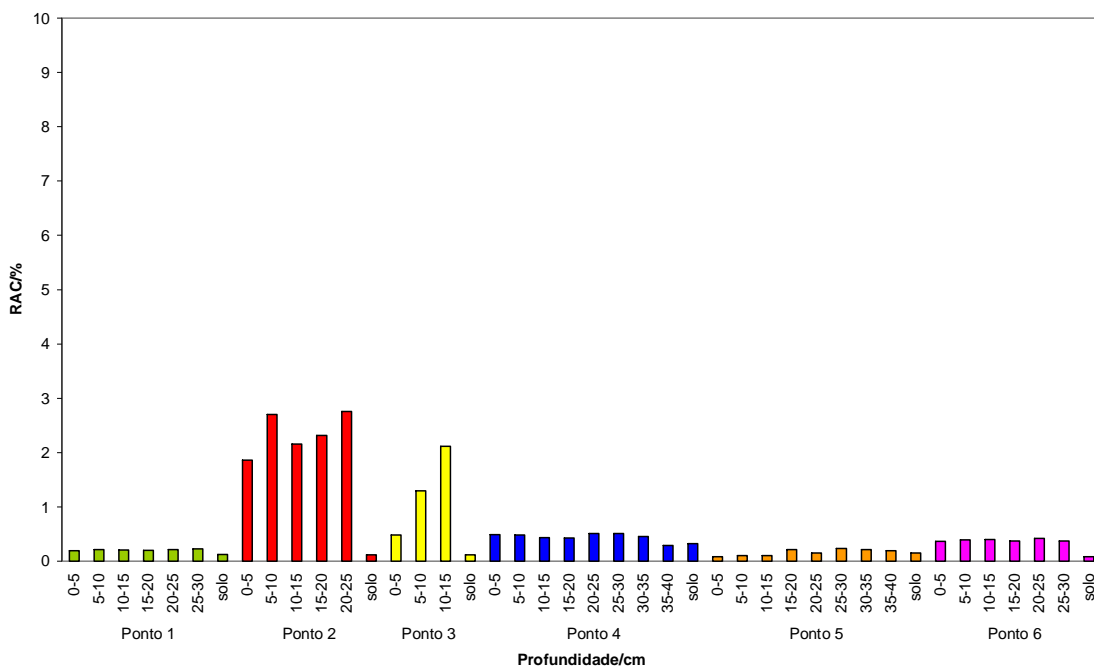


(B)





**Figura 2** – Perfis de distribuição de alumínio nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).



**Figura 3** – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de alumínio.

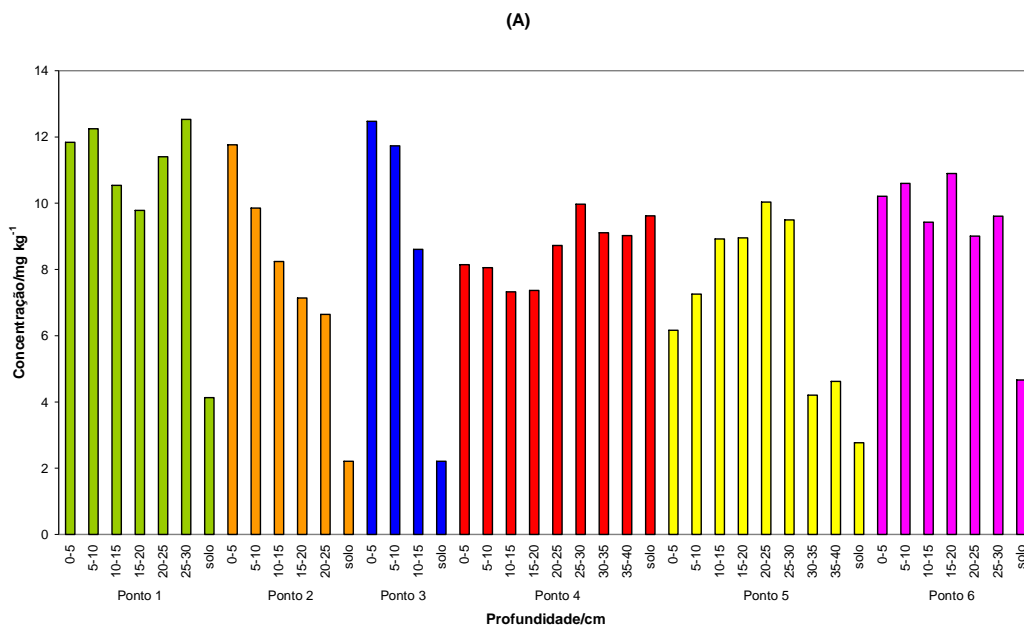
As concentrações pseudo-total deste elemento encontradas em amostras de solo e sedimento, são todas muito altas e próximas entre si, seja comparando os diferentes locais de coleta ou as diferentes profundidades (sedimentos), e não possibilitam a discriminação dos locais de coleta através deste parâmetro. A concentração pseudo-total média de Al nas amostras de solo foi  $78.000 \text{ mg kg}^{-1}$  e as concentrações de alumínio disponível e potencialmente disponível foram em média  $120$  e  $750 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto que em amostras de sedimento dos pontos 2 e 3 as concentrações de alumínio disponível e potencialmente alcançaram até  $2.360$  e  $10.800 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

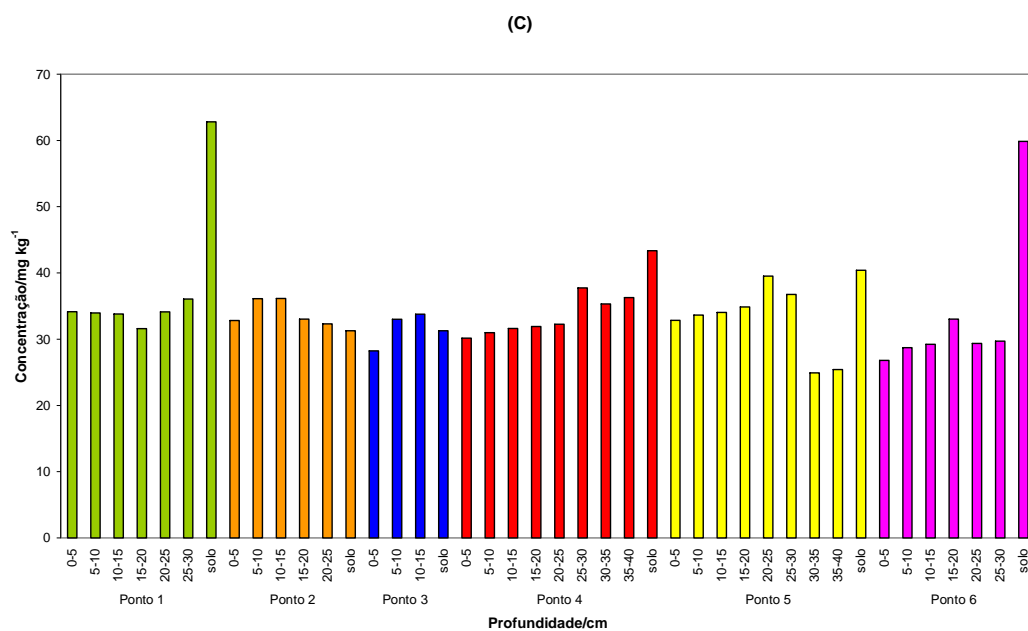
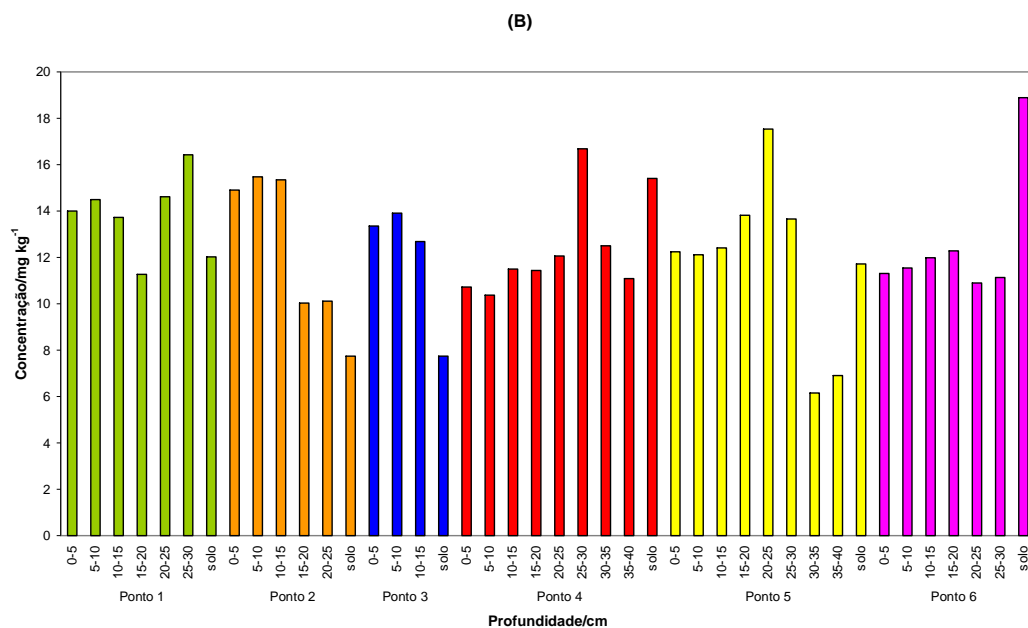
Se por um lado a concentração pseudo-total de Al nas amostras não serve como parâmetro para diferenciar os locais de coleta, as alterações na disponibilidade medidas pelas frações de metais disponível e potencialmente disponível em sedimento permitem diferenciar os pontos 2 e 3 dos demais.

Pelos perfis de distribuição de alumínio nas amostras de sedimento (**Figuras 2A, 2B e 2C**) e pelas taxas RAC calculadas (**Figura 3**), nota-se que todas as fatias do ponto 2 e que as fatias 5-10 e 10-15 cm do ponto 3 seriam consideradas de baixo risco, enquanto que as demais amostras de sedimento não representariam nenhum risco ao ambiente. De todos os pontos estudados em relação a este elemento, os pontos 2 e 3, do lago Igapó II, foram os mais críticos, apesar da fração disponível ter sido sempre inferior a 3% da concentração pseudo-total. Apesar da classificação de baixo risco ou nenhum risco que teriam as amostras de sedimento destes dois pontos de coleta pelo critério RAC, as altas concentrações disponível de alumínio, atingindo  $2.360 \text{ mg kg}^{-1}$ , e potencialmente disponível, alcançando  $10.800 \text{ mg kg}^{-1}$ , são altamente preocupantes; elas evidenciam a origem antrópica deste metal nesses dois pontos. Essa importante alteração na distribuição do alumínio no sedimento nos pontos 2 e 3 pode ser atribuída a uma estação de tratamento de água que utilizou durante muito tempo o sulfato de alumínio em seu processo de tratamento.

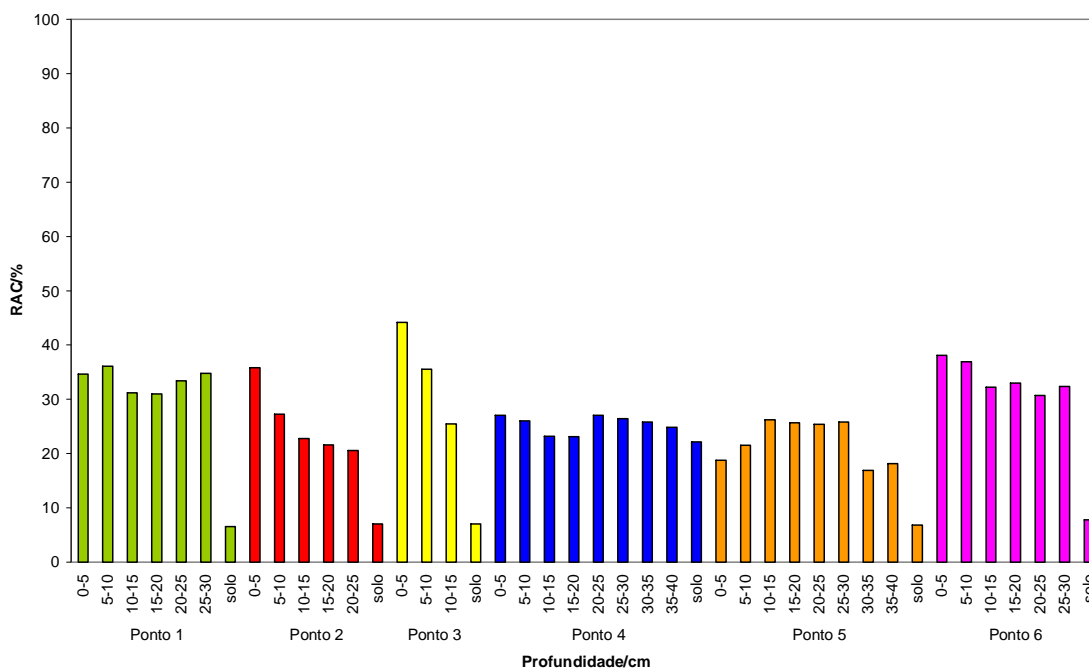
## ➤ Cobalto

Nas **Figuras 4A e 4B** são mostrados os perfis de distribuição de cobalto disponível e potencialmente disponível em amostras de sedimento e solo, enquanto que na **Figura 4C** é mostrada a distribuição considerando a concentração pseudo-total. Na **Figura 5** são apresentadas às taxas de risco destas amostras devido à presença deste elemento químico, calculadas pelo critério RAC.





**Figura 4** – Perfis de distribuição de cobalto nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).



**Figura 5** – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de cobalto.

As concentrações pseudo-total médias de cobalto nas amostras de solo e sedimento foram 47 e 35 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo que nas amostras de solo dos pontos 1 e 6, lago Igapó III e parque Arthur Thomas, foram determinados na ordem 62 e 60 mg kg<sup>-1</sup> (**Figura 4C**). Com exceção desses dois pontos, os níveis de cobalto determinados em solo e sedimento são próximos ao valor médio de ocorrência geológica na região de Londrina que é de 45 mg kg<sup>-1</sup> (MINEROPAR). Tanto os valores experimentais para solo e sedimento, quanto o valor informado pela MINEROPAR para este elemento em solo na região de Londrina, são superiores ao atual valor estabelecido como nível de prevenção em solos pela CETESB que é 25 mg kg<sup>-1</sup>.

Aplicando-se o critério RAC aos valores experimentalmente determinados para o cobalto em amostras de sedimento, as classificações são de médio a alto risco (**Figura 5**). No entanto, as amostras de solo são de baixo risco em todos os pontos, exceto ponto 4

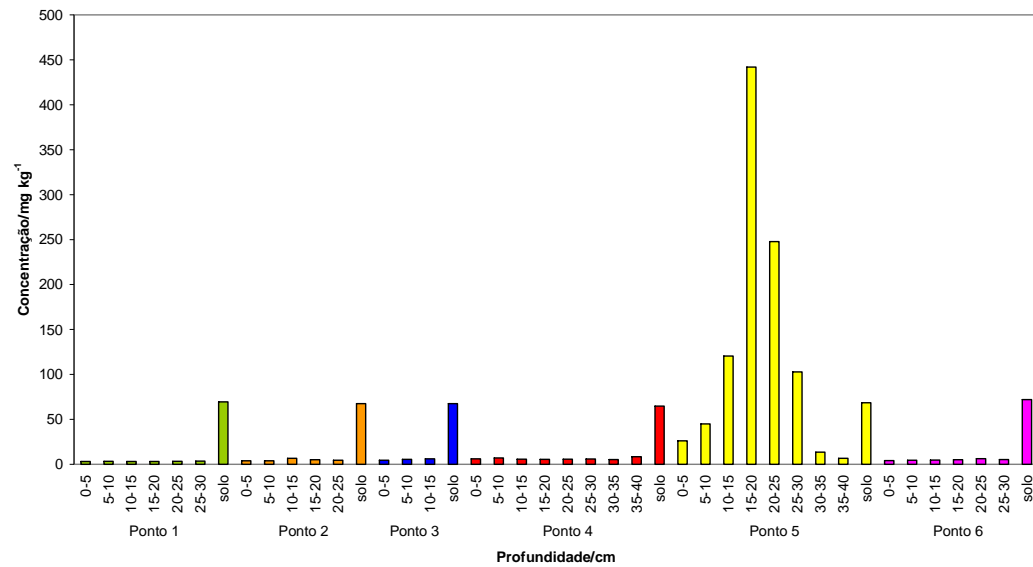
(lago Igapó I) que deve ser considerado de médio risco; esta classificação pode ser atribuída à maior acidez do solo neste ponto (pH 4,86), o mais baixo entre os pontos coletados (**Tabela 5**) e foi possivelmente o fator determinante para aumentar a disponibilidade do metal e classificá-lo nessa categoria.

A classificação do sedimento em médio a alto risco e do solo em baixo, com exceção do ponto 4 (devidamente justificado), é devida a alta disponibilidade do metal no sedimento e baixa no solo, apesar da proximidade entre os valores das concentrações pseudo-total de cobalto em sedimento em todos os pontos e das altas concentrações nos pontos 1 e 6 de solo. As diferentes classificações para as duas matrizes podem ser atribuídas à origem do metal, sendo geológica para o solo e antrópica para o sedimento e/ou também pela maior ação das atividades antrópicas sobre o sedimento.

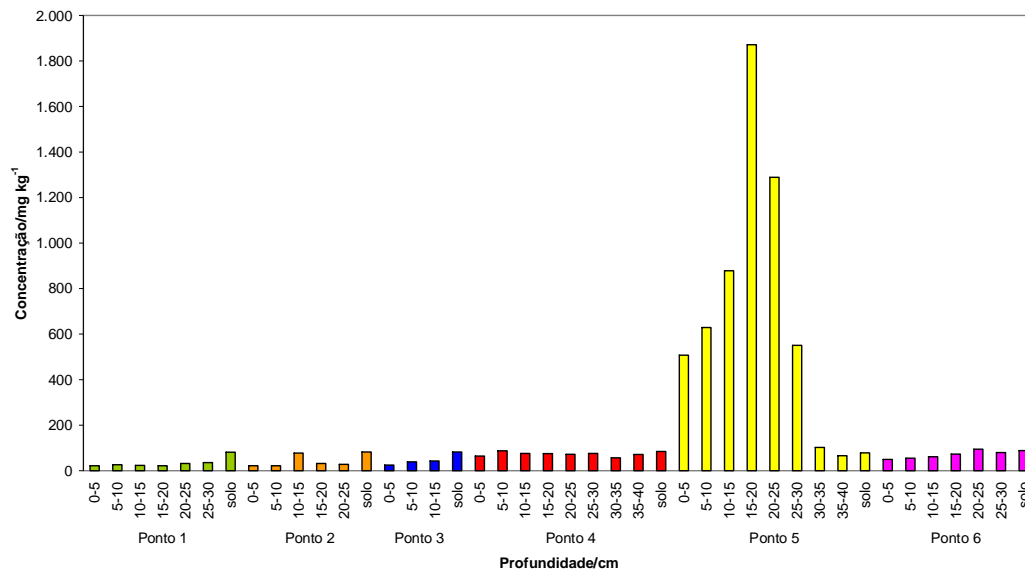
### ➤ **Chumbo**

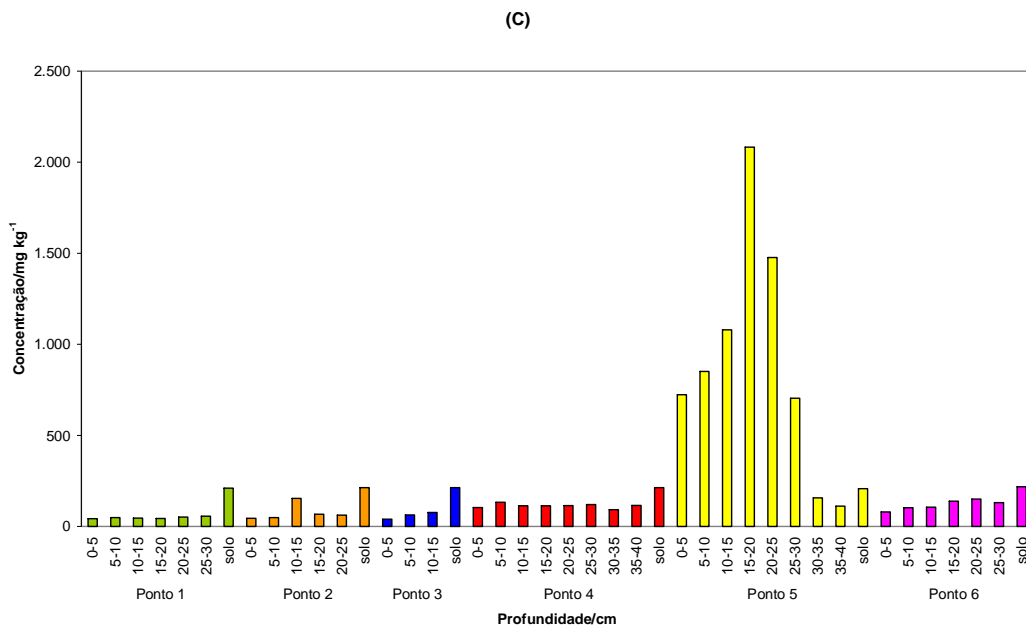
Nas **Figuras 6A, 6B e 6C** são ilustradas a distribuição de chumbo disponível, potencialmente disponível e pseudo-total para amostras de solo e sedimento, correspondentes aos seis pontos de coletas. As taxas de risco calculadas de acordo com o critério RAC, são mostradas na **Figura 7**.

(A)

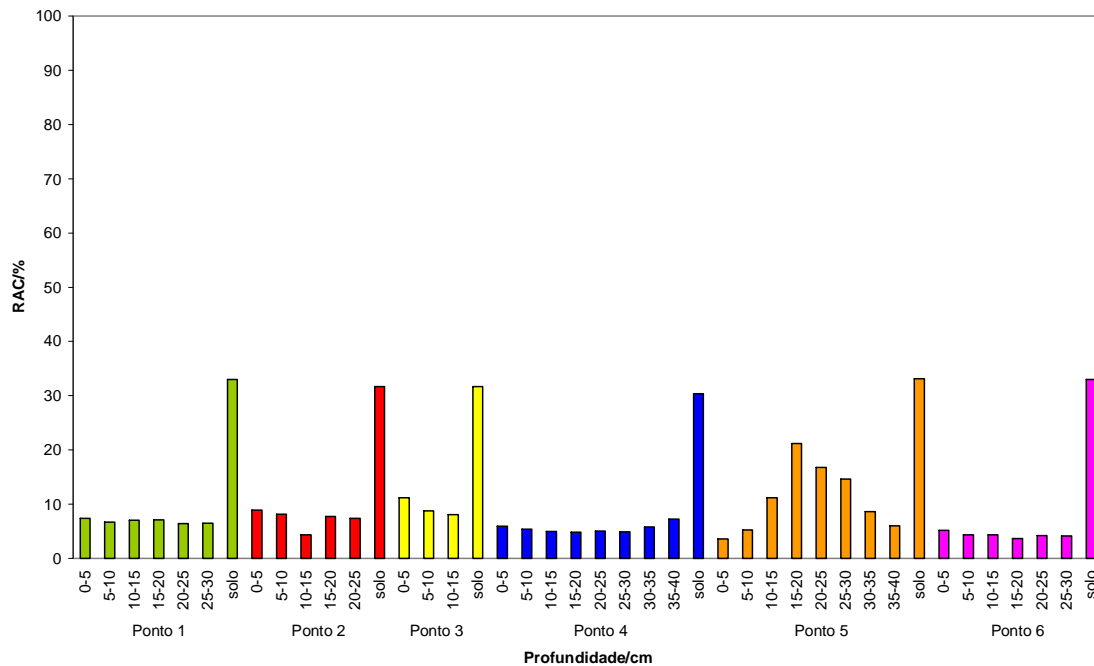


(B)





**Figura 6** – Perfis de distribuição de chumbo nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).



**Figura 7** – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de chumbo.

De todos os elementos metálicos avaliados o chumbo é, sem dúvida, aquele que merece uma discussão mais ampla. A ocorrência natural de chumbo no solo da região de Londrina é da ordem de  $19 \text{ mg kg}^{-1}$  (MINEROPAR), sendo que valor médio da concentração pseudo-total para as seis amostras de solo avaliadas foi  $212 \text{ mg kg}^{-1}$  (**Figura 6C**). Este valor é pelo menos dez vezes superior ao de ocorrência natural. Aplicando-se o critério RAC às amostras de solo o valor médio determinado foi 32,14% (**Figura 7**), classificando-as, todas, como de alto risco. Esses dados evidenciam que a maior quantidade do chumbo presente nas amostras de solo é proveniente das atividades humanas.

Quanto às concentrações pseudo-total de chumbo nas amostras de sedimento dos pontos 1, 2, 3, 4 e 6, verifica-se que as mesmas são menores que as encontradas em amostras de solos adjacentes, porém foram sempre superiores à de ocorrência geológica. As amostras de sedimentos dos pontos 4, 5 e 6 foram as que apresentaram níveis mais elevados de chumbo, embora apenas no ponto 5, baía Capivara, tenham sido determinadas concentrações mais elevadas que a do solo adjacente. Esse ponto também apresentou a mais alta taxa de risco em relação às outras amostras de sedimento. As concentrações mais elevadas de chumbo nas amostras de sedimento do lago Igapó I (ponto 4) e parque Arthur Thomas (ponto 6), em relação aos pontos de coletas 1, 2 e 3, podem ser atribuídas ao fato do primeiro se encontrar no mesmo lago da baía Capivara (ponto 5) e ao parque Arthur Thomas (ponto 6) estar localizado a jusante da baía Capivara.

Um aspecto interessante na distribuição de chumbo por fatia de sedimento relativo ao ponto 5, baía Capivara, está no aumento da concentração a medida em que a profundidade do sedimento aumenta, desde 0-5 cm até 15-20 cm (maior contaminação) e a redução a partir desta fatia até a fatia 35-40 cm (**Figura 6**). O sedimento deste ponto é um registro histórico de um período de atividades de uma fábrica de baterias. Observando-se a distribuição de chumbo a partir da fatia de maior profundidade entre as estudadas, 40-35 cm,

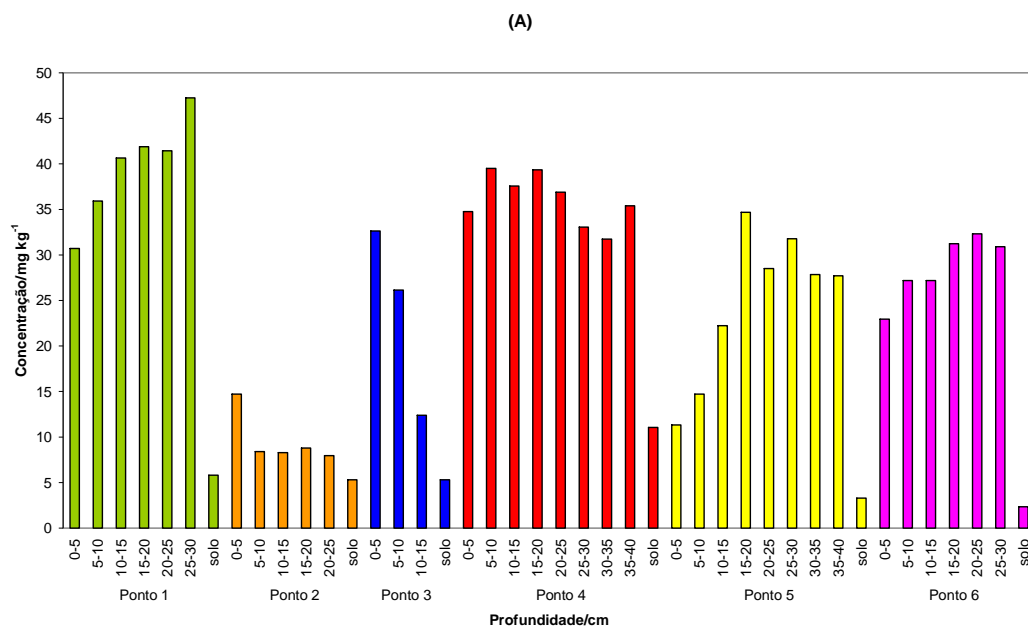
até 5-0 cm, as mais superficiais, nota-se inicialmente o aumento na concentração indicando aumento no lançamento de efluentes industriais (aumento das atividades industriais) até a fatia 20-15 cm; a partir desta fatia até 5-0 cm observa-se uma diminuição na concentração deste metal indicando redução no lançamento de efluentes. A redução na concentração de chumbo nas fatias mais superficiais, a partir de 20-15 cm, pode estar relacionada ao maior rigor na legislação ambiental ou também à diminuição nas atividades industriais da fábrica de baterias, hoje, praticamente, inativa.

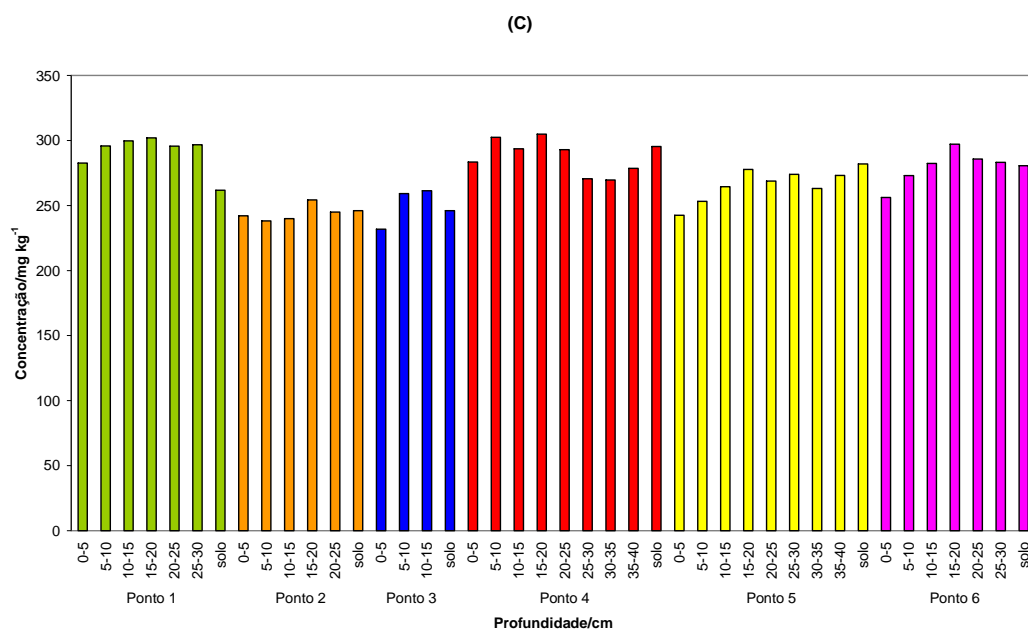
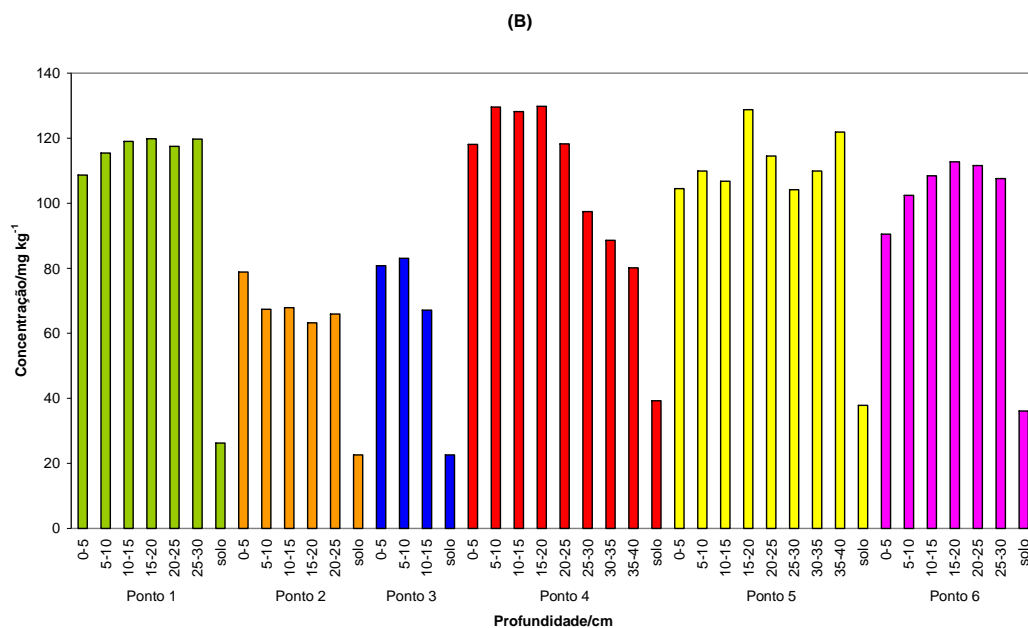
Procedendo-se uma avaliação do risco ambiental do sedimento devido ao chumbo, pelo critério RAC, apenas a fração de 15-20 cm da baía Capivara deve ser considerada de médio risco. Porém, ao avaliar o risco ambiental dos sedimentos da baía Capivara, devido à presença de chumbo, é importante considerar os seguintes aspectos adicionais:

- a) A concentração de Pb disponível nesta fatia é superior a  $440 \text{ mg kg}^{-1}$  (**Figura 6A**), enquanto que a concentração pseudo-total é de  $2.082 \text{ mg kg}^{-1}$  (**Figura 6C**). Isso significa que a concentração passível de ser disponibilizada por alterações relativamente brandas nas condições ambientais, é pelo menos seis vezes superior ao valor de prevenção proposto pela CETESB para o solo que é de  $72 \text{ mg kg}^{-1}$ .
- b) A fração de chumbo potencialmente disponível, ou seja, a quantidade de chumbo que pode ser disponibilizada por alterações mais drástica nas condições ambientais, eleva consideravelmente o risco ambiental devido ao sedimento da baía Capivara; especificamente no caso da fração 15-20 cm de sedimentos da baía Capivara, nas condições em que as extrações foram desenvolvidas, pode ocorrer a disponibilização de até  $1.871 \text{ mg kg}^{-1}$  de chumbo (**Figura 6B**). Isto significa que é possível disponibilizar nessas condições até 90 % do chumbo acumulado nos sedimentos.

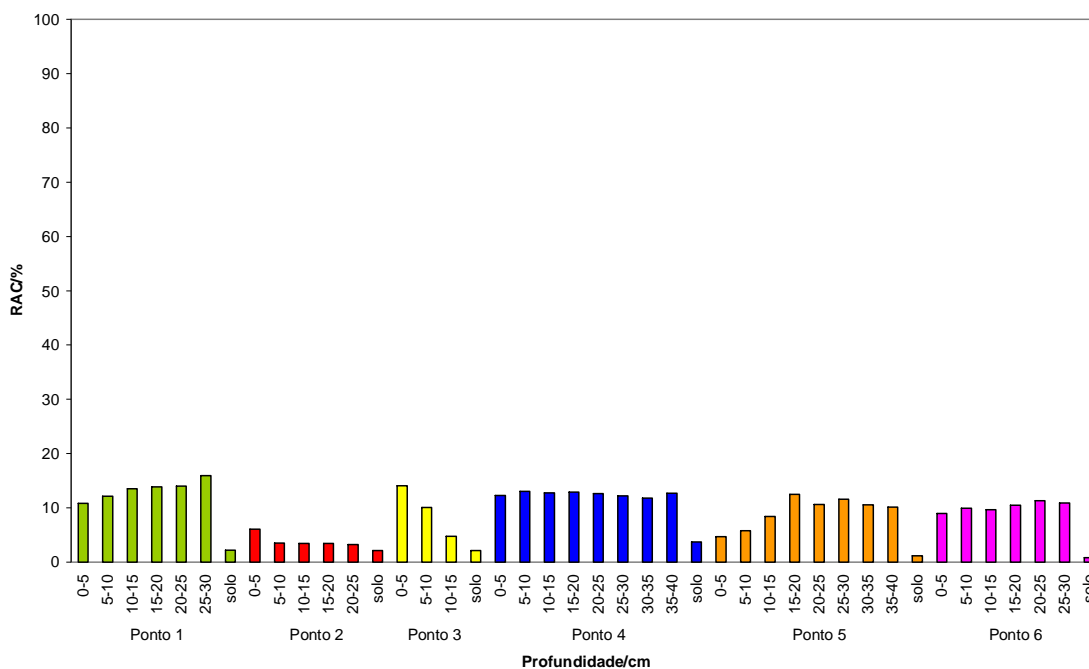
## ➤ Cobre

Nas **Figuras 8A, 8B e 8C** estão ilustradas a distribuição de cobre disponível, potencialmente disponível e pseudo-total para amostras de solo e sedimento, correspondentes aos seis pontos de coletas. As taxas de risco calculadas de acordo com o critério RAC, são apresentadas na **Figura 9**.





**Figura 8** – Perfis de distribuição de cobre nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).



**Figura 9** – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de cobre.

O nível de ocorrência natural de cobre nos solos da região de Londrina é da ordem de  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  (MINEROPAR) e o valor médio encontrado nas amostras de solo e sedimento pela extração pseudo-total foi  $270 \text{ mg kg}^{-1}$  (**Figura 8C**). Esses valores são superiores ao valor estabelecido pela CETESB para nível de prevenção em solo que é  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ .

As concentrações pseudo-total de cobre em solo e sedimento são muito similares em todos os pontos avaliados. Porém, frações de cobre disponível e potencialmente disponível em todas as amostras de solo (**Figuras 8A e 8B**) foi, com exceção do ponto 2 na fração disponível, bastante inferior ao das amostras de sedimentos, indicando que o cobre nas amostras de sedimento tem origem antrópica, e/ou que a disponibilização dos metais foi alterada por mudanças nas propriedades físico-químicas do sedimento. A fração de cobre disponível na amostra de solo do ponto 4 foi  $11 \text{ mg kg}^{-1}$ , pelo menos 50% maior que nos

demais pontos para solo, comprovando, uma vez mais, a importante influência do pH (**Tabela 5**) para o aumento da disponibilidade deste metal.

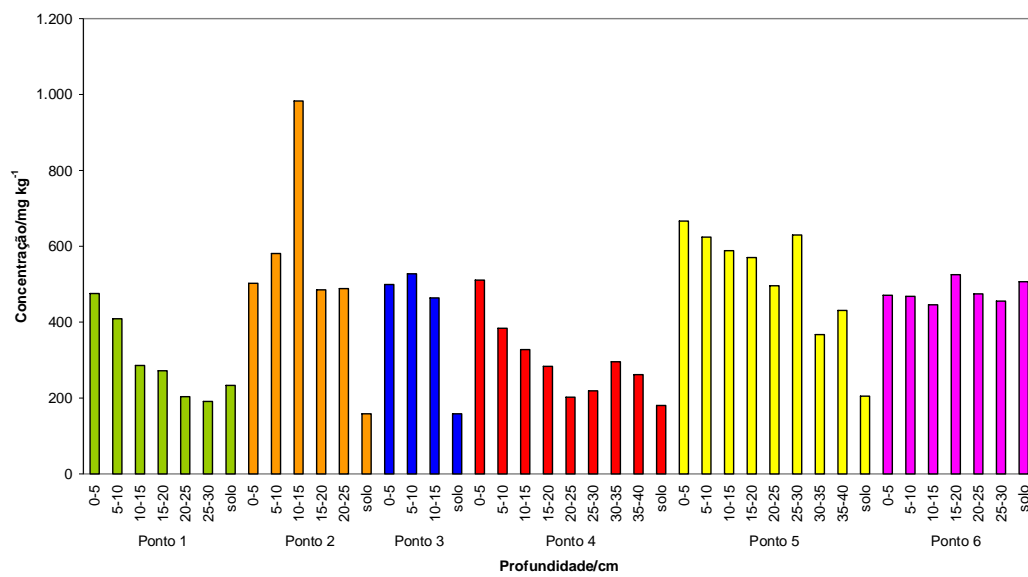
Concentrações mais elevadas de cobre disponível, ultrapassando  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  nas amostras de sedimento foram determinadas nos pontos 1 e 4, em todas as fatias, ponto 3 (fatia 0-5 cm), ponto 5 (fatias 15-20 e 25-30 cm) e ponto 6 (fatias 15-20 até 25-30 cm). O ponto 2, no lago Igapó II, foi o local que acusou a mais baixa concentração de cobre disponível entre todos.

Pela **Figura 9**, o solo do ponto 6 é classificado de nenhum risco e dos demais pontos de baixo risco. Nas amostras de sedimento os pontos 1, ponto 3 (0-5 cm e 5-10 cm), ponto 4, ponto 5 (15-20 cm a 35-40 cm) e ponto 6 (15-20 cm a 25-30 cm) são classificadas de médio risco e as demais fatias são de baixo risco.

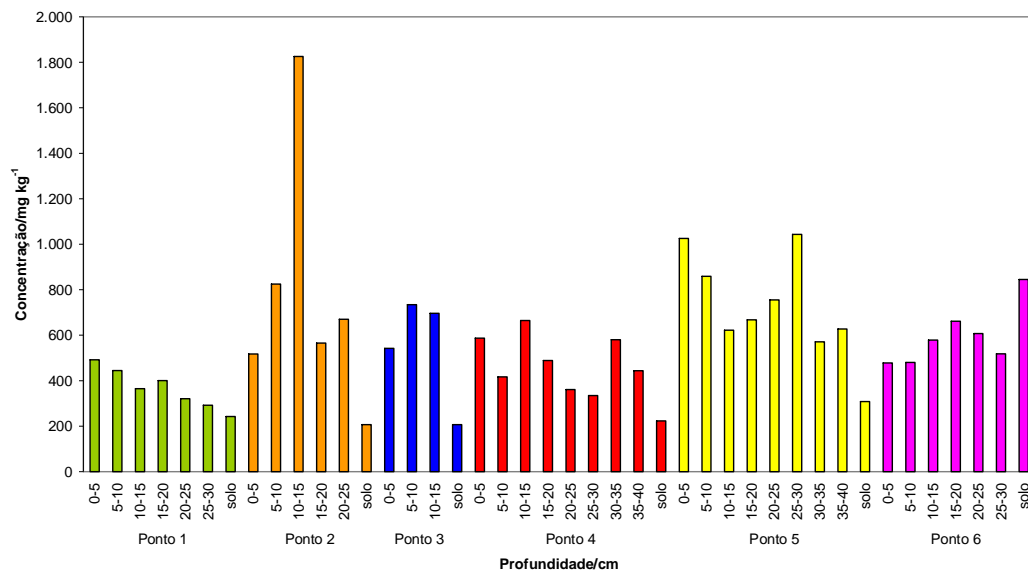
### ➤ **Manganês**

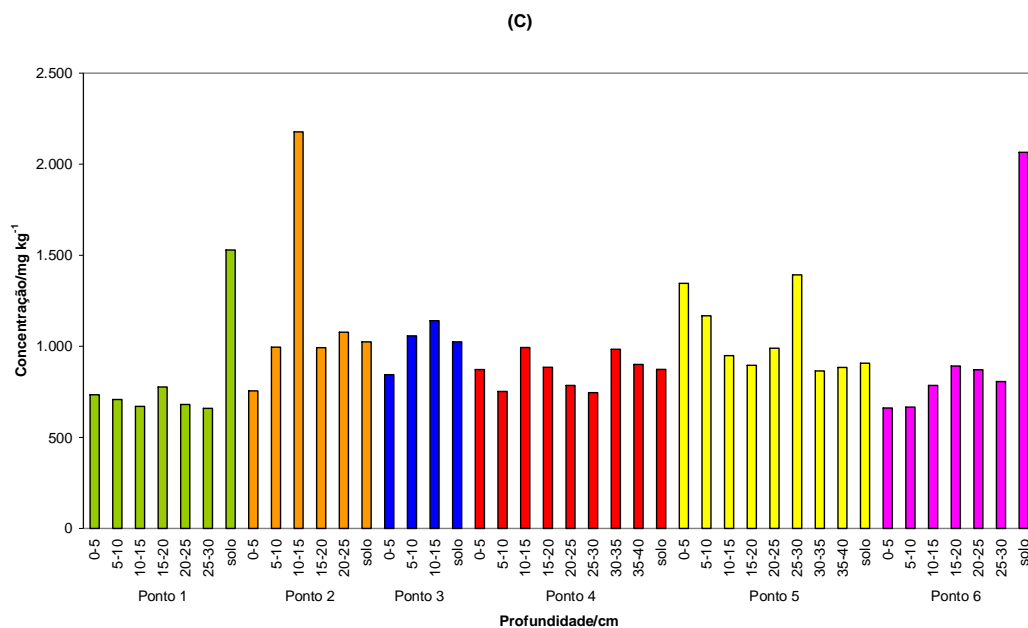
Nas **Figuras 10A, 10B e 10C** encontram-se ilustrados os perfis de distribuição de manganês disponível, potencialmente disponível e pseudo-total em amostras de sedimento e solo. As taxas de risco das amostras de sedimento e de solo estão apresentadas na **Figura 11**.

(A)

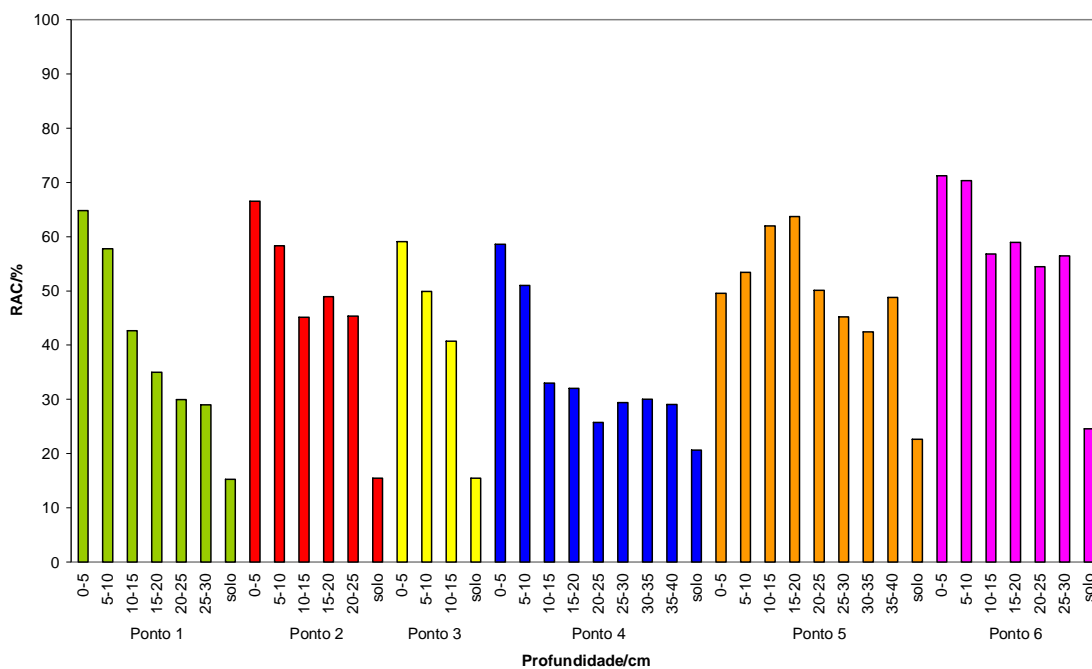


(B)





**Figura 10** – Perfis de distribuição de manganês nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).



**Figura 11** – Taxas de risco do sedimento e solo devido à presença de manganês.

De acordo com as informações da MINEROPAR a ocorrência geológica média de manganês em solo na região de Londrina é da ordem de  $1348 \text{ mg kg}^{-1}$ . A concentração pseudo-total média deste elemento em amostras de solo dos pontos 2, 3, 4 e 5 foi de  $935 \text{ mg kg}^{-1}$ , enquanto que para os pontos 1 e 6 foram  $1529$  e  $2064 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente (**Figura 10C**).

As concentrações pseudo-total de Mn em sedimento nos pontos 1, 3, 4 e 6 mostraram pouca variação com a profundidade, diferentemente dos pontos 2 e 5. Na maioria das fatias de sedimento para os diversos pontos avaliados, as concentrações pseudo-total de manganês ficaram abaixo do nível de ocorrência geológica, exceto nas fatias 10-15 cm do ponto 2 (Igapó 2) e 25-30 cm do ponto 5 (baía Capivara) em que as concentrações foram  $2177$  e  $1392 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Os perfis de distribuição de manganês disponível (**Figura 10A**) em sedimento (pontos 1, 4 e 5) mostram aumento na disponibilidade com a redução na profundidade, quando comparados aos perfis de distribuição pseudo-total deste elemento (**Figura 10C**) nestes mesmos pontos; ou seja, quanto mais superficial está a fatia de sedimento maior é a quantidade do metal disponível, indicando que o(s) fator(es) físico-químico(s) responsável pela alteração na disponibilidade de Mn em sedimento estão se intensificando pelo menos nesses pontos.

O manganês é outro elemento químico para o qual a CETESB não estabelece valores orientadores para solos; assim como ocorre com o alumínio, há indicação apenas de um valor para intervenção em água subterrânea de  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Apesar do manganês não ser considerado de risco, o critério RAC (**Figura 11**) foi aplicado às amostras de sedimento e solo para avaliar como ficariam as classificações de acordo com os perfis de distribuição das frações disponível, potencialmente disponível e

pseudo-total. Os resultados classificariam das amostras de solo em médio risco enquanto que os sedimentos seriam predominantemente de alto a altíssimo risco.

Quando comparadas às concentrações potencialmente disponíveis às concentrações disponíveis para cada ponto, especificamente para o elemento manganês, observa-se que os valores são praticamente iguais, isso permite deduzir que o manganês presente no solo encontra-se quase na totalidade na fração disponível.

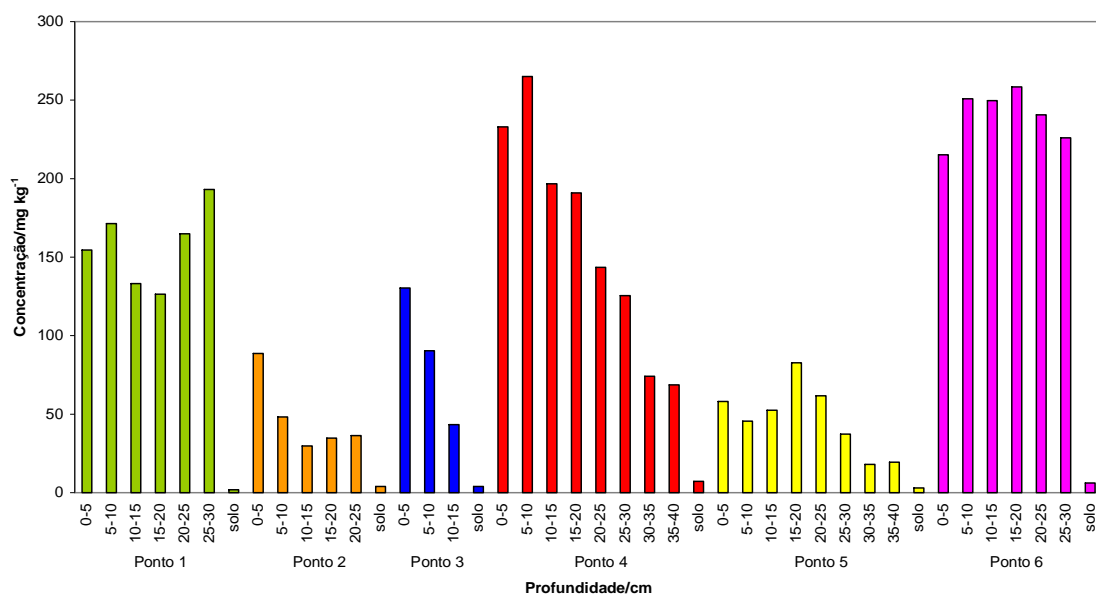
Semelhantemente ao que ocorre com o cobalto, se forem considerados apenas os valores das concentrações pseudo-total, disponível e potencialmente disponível em comparação à concentração de ocorrência geológica na região, com exceção apenas da fatia 10-15 cm do ponto 2 (Igapó 2), poderia se considerar que este metal nas amostras estudadas tem origem natural.

Porém, quando são comparadas concentrações disponíveis de manganês em solo às concentrações disponíveis de manganês em sedimento, a partir da disponibilidade deste metal nessas duas matrizes, indicam que pelo menos parte do manganês presente no sedimento tem origem antrópica.

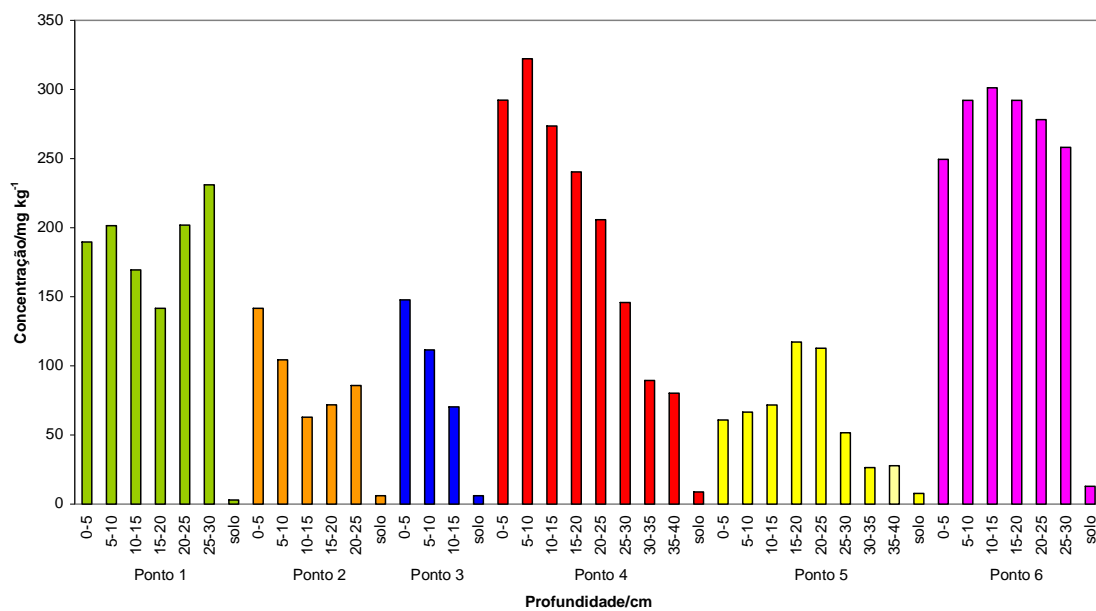
## ➤ **Zinco**

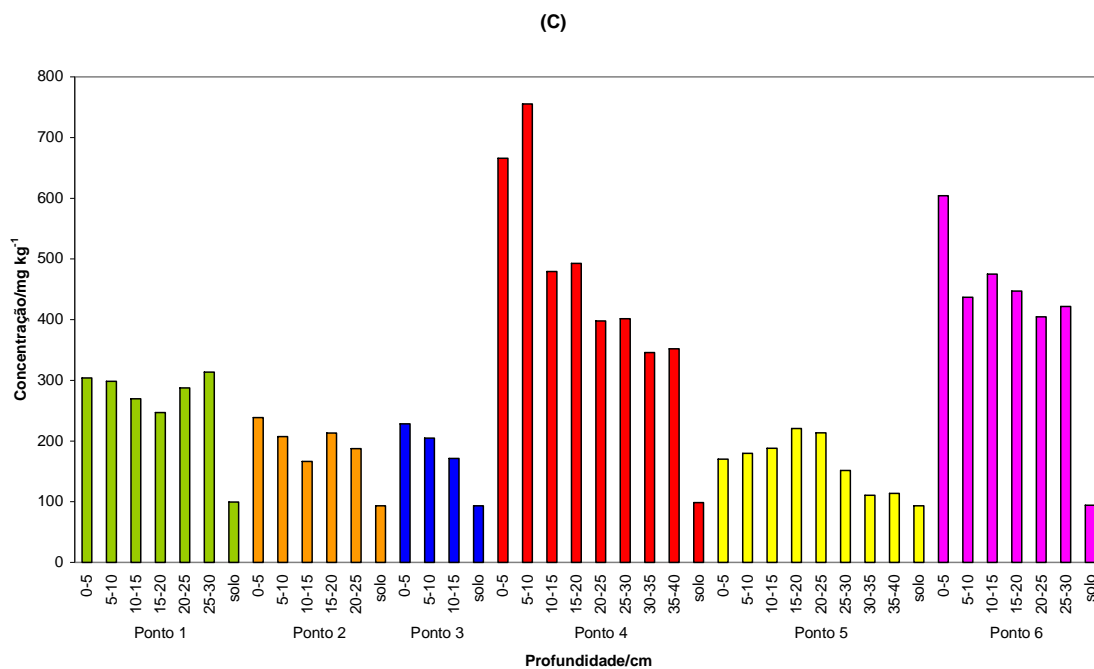
Os perfis de distribuição de zinco disponível, potencialmente disponível e pseudo-total de zinco são mostradas nas **Figuras 12A, 12B e 12C**, enquanto que as taxas de riscos devido ao metal são informadas na **Figura 13**.

(A)

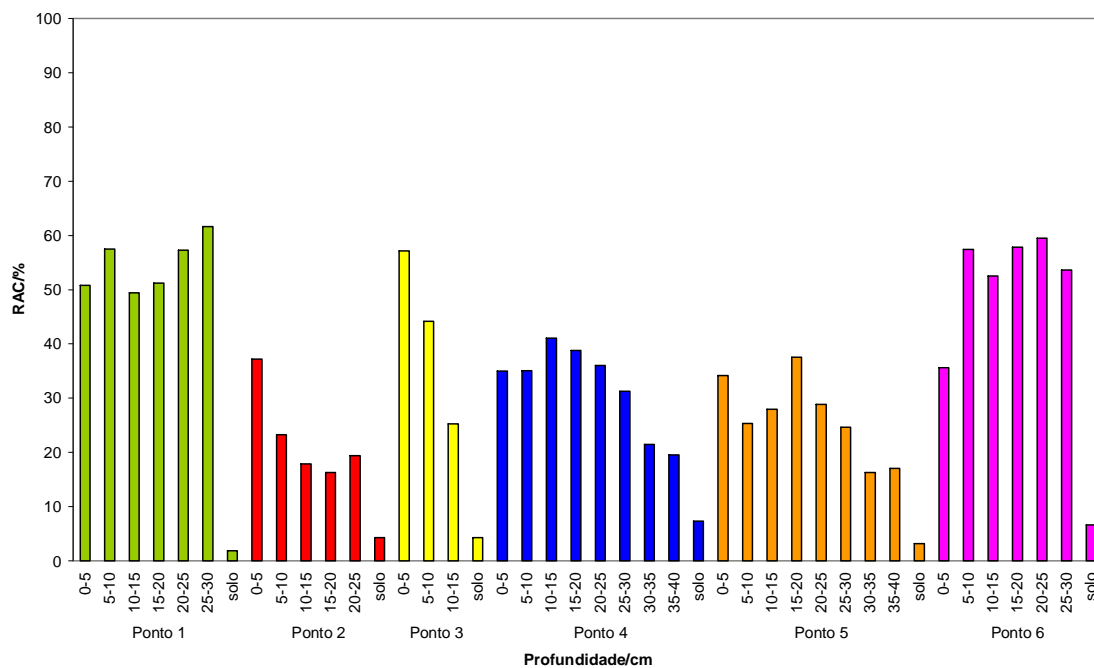


(B)





**Figura 12** – Perfis de distribuição de zinco nas amostras de sedimento e solo: disponível (A), potencialmente disponível (B) e pseudo-total (C).



**Figura 13** – Taxas de risco das amostras de sedimento e solo devido à presença de zinco.

O valor médio para ocorrência natural de zinco em solo na região de Londrina é da ordem de  $111 \text{ mg kg}^{-1}$  (MINROPAR). A concentração pseudo-total máxima deste elemento encontrada em amostras de solo de Londrina foi  $99,5 \text{ mg kg}^{-1}$  e a mínima  $93,11 \text{ mg kg}^{-1}$  (**Figura 12C**). Procedendo-se a avaliação da taxa de risco devido à presença de zinco em amostras de solo, a partir da fração disponível, constatou-se que a fração máxima disponível alcança 7,34% e a classificação de todas as amostras de solo é de baixo risco (**Figura 13**). Além disso, para o zinco em solo a CETESB adota como valor orientador de prevenção  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ , comprovando que o zinco, para os pontos amostrados não representa qualquer risco ao ambiente.

Com relação às amostras de sedimento os níveis de zinco encontrados são bastante superiores aos determinados em amostras de solo e também, praticamente em todos os pontos avaliados, superior ao nível de ocorrência geológica relatados pela MINEROPAR, indicando a origem antrópica deste metal. Nos pontos 4 (Igapó 1) e 6 (parque Arthur Thomas) a concentração pseudo-total de zinco no sedimento, em todas as fatias, foi superior ao valor de prevenção da CETESB. Um aspecto que chama atenção no caso deste elemento químico, avaliando-se a distribuição pseudo-total por fatias, é que a deposição do zinco está aumentando com o decorrer do tempo praticamente em todos os pontos amostrados. Os diferentes perfis de distribuição de zinco dos pontos 4, 5 e 6 mostram que as fontes poluidoras de cada um destes pontos são diferentes

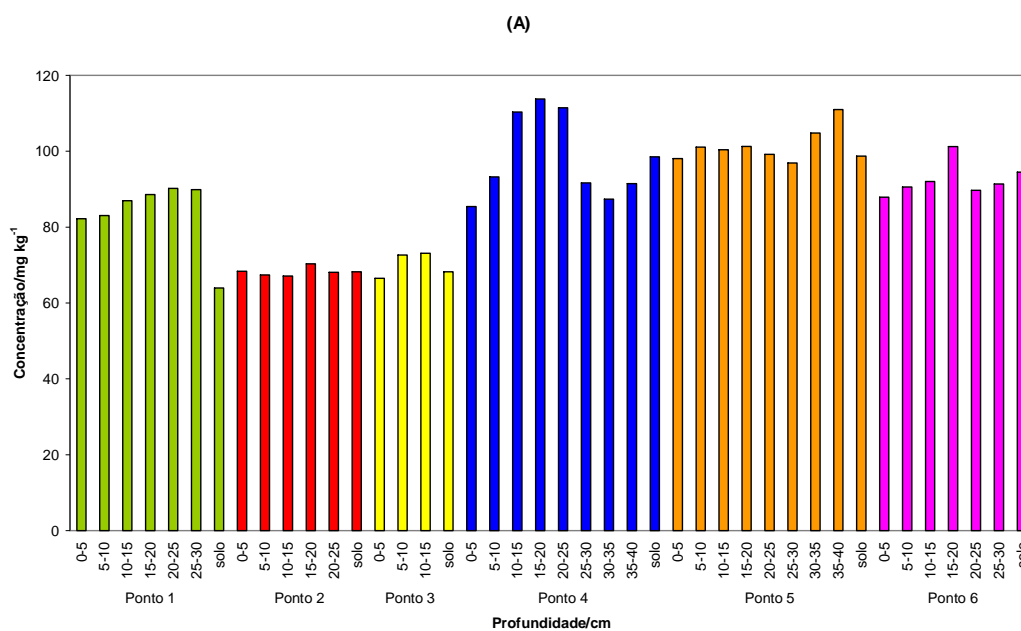
Aplicando-se o critério RAC para avaliação do sedimento por fatias em relação ao zinco, nota-se que praticamente todas as fatias dos pontos 1 e 6 são classificadas como de altíssimo risco, enquanto que todas as fatias dos pontos 2, 4 e 5 são classificadas como de médio a alto risco. O sedimento do ponto 3 apesar de contar com a coluna de sedimento de menor profundidade, foi o que apresentou maior variação do ponto de vista de

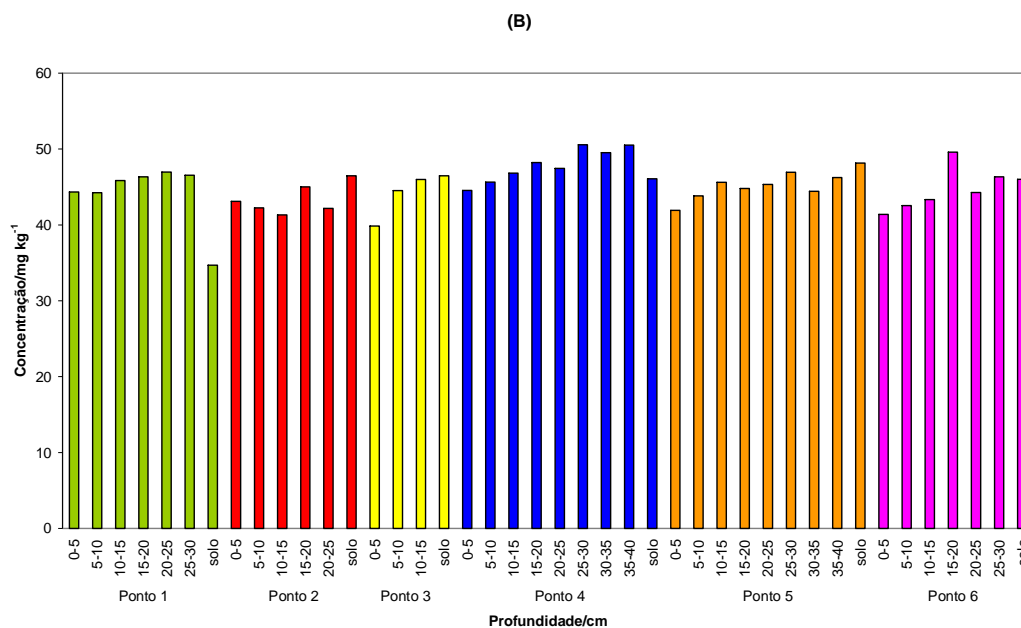
risco ambiental, variando de médio risco para a fatia mais profunda (10-15 cm), alto risco na fatia intermediária (5-10 cm) e altíssimo risco para a fatia mais superficial (0-5 cm).

A alta concentração de zinco e a alta disponibilidade deste metal no sedimento, em comparação ao metal presente em solo adjacente, comprovam a origem antrópica deste metal e demonstram que os metais presentes em solos e/ou sedimento, que são de origem antrópica, são mais disponíveis do que aquelas de origem geológica.

### ➤ Cromo, Níquel e Cádmiio

Nas **Figuras 14A e 14B** são mostrados os perfis de distribuição pseudo-total de cromo e níquel nas amostras de sedimento.





**Figura 14** - Perfis de distribuição pseudo-total de cromo (A) e níquel (B) nas amostras de sedimento solo.

Os valores médios de cromo e níquel determinados nas amostras de solo e sedimento da região em estudo, pela extração pseudo-total, foram 100 e 45 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (**Figura 14A e 14B**). Esses valores encontram-se próximos aos valores de ocorrência geológica que são 141 mg kg<sup>-1</sup> para o Cr e 50 mg kg<sup>-1</sup> para o Ni (MINEROPAR). Tanto os níveis de ocorrência geológica como os valores determinados experimentalmente, estão acima dos atuais valores de prevenção definidos pela CETESB que são 75 e 30 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Comparando-se as concentrações pseudo-total destes dois elementos presentes em amostras de solo e sedimento, nota-se que os valores são muito similares, indicando que ambos são de origem geológica. Além disso, para reforçar a tese da origem geológica do cromo e níquel em solo e sedimento das nossas amostras, nenhum destes metais foi detectado nas frações disponíveis. Pelo critério RAC, estes metais não representam nenhum risco ao ambiente.

Quanto ao cádmio, este elemento químico não foi detectado em nenhuma das amostras de solo e sedimento estudadas, por nenhum dos três diferentes procedimentos de extração utilizados neste trabalho. Sua ocorrência geológica na região de Londrina é, em média,  $253 \mu\text{g kg}^{-1}$ , sendo que o atual nível de prevenção estabelecido pela CETESB, 2005 para este elemento em solo é  $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Portanto, também o cádmio, não representa qualquer risco ao ambiente nas atuais condições.

## 6 CONCLUSÕES

- Apesar da CETESB não estabelecer nenhum valor orientador para o alumínio em solo e que o critério RAC classificaria todas as amostras de solo e sedimento em baixo ou nenhum risco, as altas concentrações de alumínio disponível no sedimento do lago Igapó II (pontos 2 e 3) indicam a influência antrópica nesse local.
- Com relação ao chumbo, a classificação pelo critério RAC da fatia de sedimento entre 15-20 cm da baía Capivara em médio risco e as demais fatias deste local em baixo risco é incompatível com a situação existente no local, tanto pela quantidade total acumulada de chumbo, quanto pela quantidade passível de ser disponibilizada, se for considerado o valor de prevenção estabelecido pela CETESB para este elemento em solo.
- Embora o manganês não seja considerado de risco para solo pela CETESB, pelo critério RAC as amostras de sedimento e solo seriam predominantemente de alto a altíssimo risco.
- Os perfis de distribuição de zinco nos três tipos de extração são semelhantes e mostram que uma parte significativa deste metal no sedimento tem origem antrópica.
- As frações de metais disponíveis em sedimento foram quase sempre superiores em relação aos disponíveis em solo adjacente de cada ponto de coleta, comprovando que boa parte dos metais presentes no sedimento tem origem antrópica e/ou que por

conseqüências das atividades antrópicas a disponibilização dos metais foi alterada nessa matriz.

- Nenhum dos critérios abordados, isoladamente, se mostrou um indicador suficiente e seguro para avaliação de risco ambiental.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, J. C. R. **Estudo biogeoquímico na logoa dos Patos-MS, habitat da planície de inundação do alto rio Paraná, Brasil**. 2005. Tese Doutorado – Universidade Estadual de Maringá, Maringá – PR.

BAIRD, Colin. **Química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 556 p.

BARRETO, S. R. G. et al. Comparison of metal analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessie extraction methods. **Talanta**, Brasil, v. 64, Abril 2004. p. 345-354.

BEVILÁCQUA, J. E. **Estudos sobre a caracterização e a estabilidade de amostras de sedimentos do rio Tietê-SP**. 1996. Tese Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo – SP.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **J Colloid Interface Sci**, Germany, v.277, n. 1. Set. 2004. p. 1-18.

BILALI, EL L. et al. Role of sediments composition in trace metal distribution in lake sediments. **Applied Geochemistry**, Canada, v. 17, n. 9. set. 2002. p. 1171-1181.

CAPLAT, C. et al. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. **Marine Pollution Bulletin**, France, v.50 , n. 5, maio 2005. p. 504-511.

CARVALHO, Newton de Oliveira. **Hidrossedimentologia prática**. Rio de Janeiro: Eletrobras, CPRM, 1994. 3-6 p.

CAVAZOTTI, Fábio. Apesar da beleza, ribeirão Cambé padece com incontáveis agressões. **Folha de Londrina**, Londrina – PR, 5 nov. 2006. Caderno Especial, p. 14.

COTTA, J. A. O. et al. Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, Jan./Feb. 2006. p. 40-45.

EL-MOSELHY, KH. M.; EL-AZIM H. ABD. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez canal by sequential extraction. **Journal of Marine Systems**, Egypt, v. 56, n. 3-4, jun. 2005. p. 363-374.

GISMERA, M. Jesús et al. Study of metal fractionation in river sediments. A comparison. **Environmental Pollution**, Spain, v. 127, n. 2. jan. 2004. p. 175-182.

HENDERSHOT et al. A digestion method for trace metals recovery from oil and grease contaminated soils. **Soil Sci. Soc. Am. J**, v. 64, março-abril, 2000.

JAIN, C. K.. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, Índia.. **Water Research**, India, v. 38, n. 3. fev. 2004. p. 569-578.

LÃ, O. R. et al. Avaliação dos métodos de extração sequencial de Tessier, Keller e Miller na determinação de ferro nativo em três tipos de solos: orgânico, brunizem e latossolo. **Quim. Nova**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 3, 2003, p. 323-330.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. Inglesa. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. 181,397,426

LEE, P.-K. et al. Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. **Chemosphere**, Korea, v. 60, n. 5, jul. 2005. p. 672-689.

LOURENÇO, R. W; LANDIM, P. M. B. Mapeamento de áreas de risco à saúde pública por meio de métodos geoestatísticos. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v.21, n.1, jan./fev. 2005. p. 150-160.

**METHOD 3050B**. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050.pdf>> Acesso em: 13 jun. 2006.

MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. **Geoquímica de solo do Estado do Paraná – Horizonte B: Relatório final de projeto**. Curitiba: Mineropar, 2 vol., 2005.

MONTERROSO, P. et al. Distribution and accumulation of metals (Cu, Cd, Zn and Pb) in sediments of a lagoon on the northwestern coast of Portugal. **Marine Pollution Bulletin**, Portugal, v. 46, n. 9. set. 2003. p. 1200-1211.

MORILLO, J.; USERO, J.; GRACIA, I. Partitioning of metals in sediments from the Odiel river (Spain). **Environment International**, Spain, v. 28, n. 4. set. 2002. p. 263-271.

DEPAULA, F.C. F; MOZETO, A. A. Biogeochemical evolution of trace elements in a pristine watershed in the Brazilian southeastern coastal region. **Applied Geochemistry**, Brasil, v. 16, n. 9, Jul. 2001. p. 1139-1151.

NICOLAU, R. M. **Extração seqüencial dos metais ferro e manganês nos sedimentos do lago da represa de capivara e solos adjacentes**. 2004. 29 f. Monografia - Química, Departamento de Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2004.

**PARQUE ARTHUR THOMAS**. Disponível em: <<http://www.parquearthurthomas.com.br>>. Acesso em: 16 out. 2006.

Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo / Dorothy C. P. Casarini [et al.]. São Paulo : **CETESB**, 2001. 73 p. + ap. : il.

SINGH, K. P. et al. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, Índia. **Journal of Hydrology**, Índia, v. 312, n. 1-4, out. 2005. p. 14–27.

TAGIMA, N.; TERABE, N. I. **Minibacia do riacho Cambé diagnóstico físico-ambiental e mapeamento detalhado de solos**. Universidade Estadual de Londrina. CCE – Departamento de Geociências. Londrina – PR.

TELLIER, S. et al. Frationation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in Analytical Chemistry**, France, v. 21, n. 6+7, 2002, p. 451-467.

TESSIER, A. et al. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7. 1979. p. 844-850.

TÜZEN, M. Determination of trace metals in the river Yesilirmak sediments in Tokat, Turkey using sequential extraction procedure. **Microchemical Journal**, Turkey, v. 74, 2003, p. 105-110.

ZOUMIS, T. et al. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. **The Science of the Total Environment**, Germany, v. 266, 2001, p. 195-202.

**WIKIPÉDIA**, a enciclopédia livre. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Lago\\_Igap%C3%B3](http://pt.wikipedia.org/wiki/Lago_Igap%C3%B3)>. Acesso em: 16 out. 2006.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION**. Aluminium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, 2003. Disponível em: < [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/en/aluminium.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/aluminium.pdf)>. Acesso em: 28 maio 2007.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION.** Cadmium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, 2004. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf)>. Acesso em: 31 maio 2007.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION.** Cobalt and inorganic cobalt compounds. Geneva, 2006. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad69%20.pdf>>. Acesso em: 31 maio 2007.

**WORLD HEALTH ORGANIZATION.** Copper in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, 2004. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/copper.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/copper.pdf)>. Acesso em: 31 maio 2007.