

UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU – FURB
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

DISSERTAÇÃO

***DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO ITAJAÍ-MIRIM EM
SANTA CATARINA***

GILBERTO CONCEIÇÃO

BLUMENAU

2004

GILBERTO CONCEIÇÃO

***DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM
SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO ITAJAÍ-MIRIM
EM SANTA CATARINA***

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de *Mestre* em Engenharia Ambiental, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau – FURB.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva

BLUMENAU

2004

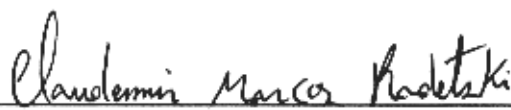
GILBERTO CONCEIÇÃO

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO RIO ITAJAÍ- MIRIM EM SANTA CATARINA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no curso de pós-graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Regional de Blumenau – FURB, pela comissão formada pelos professores:



Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva
Orientador



Dr. Claudemir Marco Rodetski



Prof. Dr. Henry França Meier

Blumenau, 30 de janeiro de 2003

Como sabemos, a paz e a manutenção da vida na terra estão ameaçadas pelas actividades dos homens que negligenciam os valores humanitários. A destruição da Natureza e dos recursos naturais resulta da ignorância, da avidez e de uma falta de respeito pela vida. Esta falta de respeito alarga-se mesmo aos homens vindouros que herdarão um planeta largamente degradado se a paz mundial não se tornar uma realidade e se a destruição do meio ambiente continuar à velocidade actual.

(Dalai Lama)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelos instrumentos fornecidos, pelas pessoas colocadas em meu caminho e pelas oportunidades para esta conquista.

Ao Professor Doutor Marcos Rivail da Silva, pela orientação, apoio e amizade durante toda a trajetória de desenvolvimento desta dissertação.

À Universidade Regional de Blumenau (FURB), pelo apoio institucional e ao corpo de professores do Instituto de Pesquisas Ambientais da FURB, pelos conhecimentos transmitidos.

Aos meus pais (in memoriam), pelo amor e ensinamentos dos valores éticos e morais da vida.

À minha esposa Maria Ioni, que sempre esteve ao meu lado com seu apoio, compreensão e incentivo. a essência da magia que é a razão da minha energia, persistência e luta.

À minha sogra Ilda, pelas preces que me nutriu de forças para vencer todos os obstáculos.

As minhas tias Dirce e Lica, pelo carinho, amor e incentivo para chegar ao êxito desta missão.

Aos meus irmãos Gilmar (in memoriam), Gilson, Gerson e Gerceli Conceição pelo apoio recebido.

Aos meus sobrinhos Hevellyn, André, Marcos, Amanda, Mariana, Talita, Diandra, Saymon, Rodrigo, Schirlei, Luana, Suelen e Elisiane.

À minha afilhada Kátia Regina Prateat por ter sido uma luz no meu caminho.

E, aos meus familiares e amigos, Pedrão e Ana, Maurício, Nara, Lourdes, Mara, Paulo Gonçalves, Paulinho, Cláudio e Sandra, Calinho Mecânico, Calinho da Maura, Valdir e Janaina, Alexandre e Flávia pelo companheirismo e palavras de incentivo.

Aos amigos pescadores Mauro, Marcos, Leo, Paulinho, Giovanni, Maciel, Evandro e César pelo companheirismo, apoio e amizade.

Agradeço a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para o meu desenvolvimento ético, moral e profissional e na elaboração desta dissertação.

RESUMO

Extração de areia, lançamento de efluentes industriais e domésticos são atividades antrópicas comuns no Rio Itajaí-Mirim. Em toda região da sub-bacia do Rio Itajaí-Mirim verifica-se o uso e ocupação do solo de forma inadequada. Problemas como o desmatamento e a erosão de solos agrícolas onde são utilizados pesticidas, são cenários que dominam a paisagem de certas áreas. Este trabalho teve como principal objetivo a determinação da concentração de elementos-traço em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim e canal retificador do Rio Itajaí-Mirim numa tentativa de avaliação do impacto desses elementos-traço sobre o meio ambiente. Foram realizadas coletas de sedimentos superficiais em 20 pontos distintos do canal retificador e Rio Itajaí-Mirim. Foram feitas as determinações das porcentagens de matéria orgânica e a granulometria. A digestão dos sedimentos foi feita com um aparelho de microondas por digestão ácida e as análises qualitativas e quantitativas dos elementos-traço As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Se e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama, gerador de hidretos e forno de grafite. Foram feitas ainda as correlações da concentração de elementos-traço com a matéria orgânica e a granulometria dos sedimentos. As análises revelaram que os elementos-traço Hg, Ni, Zn e Cu representam os casos mais preocupantes em termos de contaminação ambiental dos sedimentos superficiais com destaque para Hg e Ni.

Palavras Chaves: sedimentos superficiais, elementos-traço, Rio Itajaí-Mirim.

ABSTRACT

Extraction of sand, release of industrial and domestic effluents are activities common antropicas in Itajaí-Mirim River. In every area of the sub-basin of Itajaí-Mirim River it is verified the use and occupation of the soil in an inadequate way. Problems as the deforestation and the erosion of agricultural soils where pesticides are used, they are sceneries that dominate the landscape of certain areas. This work had as main objective the determination of the element-trace concentration in superficial sediments of Itajaí-Mirim River and channel rectifier from Itajaí-Mirim River in an attempt of evaluation of the impact of those element-trace about the environment. Collections of superficial sediments were accomplished in 20 different points from the channel rectifier and Itajaí-Mirim River. Determinations of the percentages of organic matter and the granulometria were made. The digestion of sediments was made with an apparel of microwaves by acid digestion and qualitative analyze and quantitative of the element-trace As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Se and Zn by espectrometria of atomic absorption with fire, hidretos generator and lead oven. The correlations of the element-trace concentration were made with the organic matter and the granulometria of the sediments. The analyses revealed that the element-trace Hg, Ni, Zn and Cu represent the most preoccupying cases in terms of environmental contamination of the superficial sediments with prominence for Hg and Ni.

Key words: superficial sediments, element-trace, Itajaí-Mirim River.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Localização geográfica dos pontos de amostragem	44
TABELA 2: Condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica na determinação dos metais em estudo	50
TABELA 3: Dados da calibração do espectrofotômetro de absorção atômica no modo de geração de vapor de hidretos	52
TABELA 4: Dados da calibração do espectrofotômetro de absorção atômica no modo de forno de grafite - Zeemann	53
TABELA 5: Dados da calibração do espectrofotômetro de absorção atômica no modo de chama	54
TABELA 6: Teores encontrados para os elementos-traço no sedimento estuarino referência 1646a – NIST, comparados com os valores certificados e, seus respectivos valores de índice de recuperação e desvio padrão relativo (%) RSD. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco	55
TABELA 7: Teores dos elementos-traço encontrados nas análises realizadas com as amostras 08, 17, 20 e sedimento referência 1646a em duplicata. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco	57
TABELA 8: Critérios para a avaliação da qualidade do material dragado, segundo a concentração de elementos-traço em $\mu\text{g/g}$	59
TABELA 9: Teores de elementos-traço encontrados nas amostras de sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco ...	61
TABELA 10: Comparação dos valores encontradas nas amostras (Tabela 9) com base na Proposta de Resolução do CONAMA (Tabela 8)	62
TABELA 11: Valores dos ensaios granulométricos realizados nas amostras de sedimentos de superfície coletadas no Rio Itajaí-Mirim	85
TABELA 12: Porcentagem de matéria orgânica (%MOT) nas amostras de sedimentos de superfície coletados no Rio Itajaí-Mirim	88
TABELA 13: Coeficientes de correlação parciais contra elementos-traço, matéria orgânica e granulometria	91

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

FIGURA 1 - Processos envolvidos no ciclo de alteração das rochas e formação dos sedimentos	18
FIGURA 2 - Fluxograma das etapas desenvolvidas no trabalho	35
FIGURA 3 - Localização dos pontos de coleta de sedimentos superficiais do canal retificador e Rio Itajaí-Mirim	37
GRÁFICO 1 - Concentração de mercúrio nas amostras de sedimento	64
GRÁFICO 2 - Concentração de níquel nas amostras de sedimento	68
GRÁFICO 3 - Concentração de zinco nas amostras de sedimento	70
GRÁFICO 4 - Concentração de cobre nas amostras de sedimento	72
GRÁFICO 5 - Concentração de selênio nas amostras de sedimento	75
GRÁFICO 6 - Concentração de arsênio nas amostras de sedimento	77
GRÁFICO 7 - Concentração de cádmio nas amostras de sedimento	78
GRÁFICO 8 - Concentração de chumbo nas amostras de sedimento	80
GRÁFICO 9 - Concentração de cromo nas amostras de sedimento	82
GRÁFICO 10 - Granulometria das amostras em peneira de 250 mesh (%)	86
GRÁFICO 11 - Teor de matéria orgânica total nas amostras de sedimento	89

LISTA DE ABREVIATURAS

%GRA= porcentagem de grãos que passou na peneira de 250 mesh

%MOT = teor de matéria orgânica total

1646A = Sedimento de referência 1646a – Estuarine Sediment do National Institute of Standards and Technology – NIST

APHA = American Public Health Association

ATSDR = Agency for Toxic Substances and Disease Registry

AWWA = American Water Works Association

CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente

D 1646A = duplicata do sedimento padrão de referência 1646a

DAM = duplicata da amostra

EAAC = Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama

EAAF = Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

EPA = U.S. Environmental Protection Agency

PTFE = politetrafluoretileno

WPCF = Water Pollution Control Federation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 SEDIMENTOS	17
2.2 ELEMENTOS-TRAÇO NOS SEDIMENTOS E AMBIENTES AQUÁTICOS	19
2.3 FONTES DE ELEMENTOS-TRAÇO	21
2.3.1 Fontes Geoquímicas	22
2.3.2 Fontes Antrópicas	23
2.4 TRANSPORTES DE SEDIMENTOS	24
2.5 ESSENCIALIDADE E TOXICIDADE DE ALGUNS ELEMENTOS-TRAÇO	26
2.6 MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS	29
2.7 GRANULOMETRIA	30
2.8 ÁREA DE ESTUDO	32
3 EXPERIMENTAL	35
3.1 FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS	35
3.2 ÁREA DE AMOSTRAGEM	36
3.3 MATERIAIS	44
3.4 PROCEDIMENTOS	45
3.4.1 Coleta e Preservação das Amostras	45
3.4.2 Digestão Ácida por Microondas dos Sedimentos de Superfície	46
.....	
3.4.3 Determinação da Matéria Orgânica Total nas Amostras de Sedimentos de Superfície	48
3.4.4 Granulometria	48
3.4.5 Análise de Elementos-Traço	49
3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA	51
4 RESULTADO E DISCUSSÕES	52
4.1 CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA	52
4.2 RECUPERAÇÃO E REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS	55

4.3 COMPARAÇÃO DOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO ENCONTRADOS COM A LEGISLAÇÃO	58
4.3.1 Mercúrio	63
4.3.2 Níquel	66
4.3.3 Zinco	69
4.3.4 Cobre	71
4.3.5 Selênio	74
4.3.6 Arsênio	76
4.3.7 Cádmio	77
4.3.8 Chumbo	79
4.3.9 Cromo	81
4.4 GRANULOMETRIA	83
4.5 MATÉRIA ORGÂNICA	86
4.6 COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO	90
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95
BIBLIOGRAFIA	97

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão abordados os problemas ambientais envolvendo o Rio Itajaí-Mirim, sua posição geográfica e o objetivo geral deste trabalho.

A bacia hidrográfica do Rio Itajaí-Açu abrange 15.000 km² onde estão localizadas 52 pequenas e médias cidades em cujos municípios prevalecem pequenas propriedades agrícolas entre 10 a 30 hectares. Ela é formada por uma grande quantidade de pequenos afluentes que lança suas águas no Oceano Atlântico na divisa dos municípios de Itajaí e Navegantes.

O Rio Itajaí-Açu é o mais importante do Vale do Itajaí. É formado no Município de Rio do Sul, pela confluência dos rios Itajaí do Sul e Itajaí do Oeste. Seus maiores tributários, pela margem esquerda, são o Rio Hercílio, na divisa de Lontras e Ibirama, o Rio Benedito, em Indaial e o Rio Luiz Alves, em Ilhota. Pouco antes da foz no Oceano Atlântico, mais precisamente a 8 km, o Rio Itajaí-Açu recebe as águas do principal tributário pela margem direita: o Rio Itajaí-Mirim passando a chamar-se Rio Itajaí. Estes tributários são objetos de nosso trabalho.

Partes das águas que servem de irrigação para as lavouras de arroz usadas e no abastecimento público do Município de Itajaí são captadas no canal retificador do Rio Itajaí-Mirim. No perímetro urbano do município de Itajaí são encontradas residências ribeirinhas, onde os moradores lançam esgoto doméstico diretamente no rio e em alguns casos utilizam as águas do rio para alguns afazeres domésticos. O rio ainda serve de fonte de alimento a uma parte da população carente que encontram na captura do pescado, uma das alternativas de sobrevivência.

Após as obras de retificação no Rio Itajaí-Mirim Velho, o rio teve seu fluxo transferido para o canal novo de retificação, perdendo aproximadamente 80% de sua capacidade de transporte, ocorrência que foi agravada pela urbanização acelerada dos bairros Itaipava, Rio do Meio, Carvalho, Pró-Morar I e II, São Vicente, Ressacada e Dom Bosco nas décadas de 80 e 90. As obras de retificação foram feitas com o objetivo de resolver ou minimizar os efeitos das enchentes no município de Brusque e no bairro Itaipava em Itajaí. O caminho natural do rio foi reduzido em vários quilômetros permitindo o fluxo rápido das águas do Município de Brusque para Itajaí. Os efeitos ambientais negativos de tais obras causaram o assoreamento do rio no bairro Itaipava e o acúmulo de sedimentos, impedindo o fluxo da água no Itajaí-Mirim Velho. O aumento da vazão do rio provocou a erosão das margens do canal retificador aumentando em vários metros a largura do rio.

No decorrer dessas décadas o município de Brusque que fica à montante do Rio Itajaí-Mirim, passou por significativos aumentos e transformações em suas atividades industriais. No município de Brusque estão instaladas empresas de pequeno, médio e grande porte que atuam nos mais diferentes segmentos dos quais podemos destacar: as indústrias têxteis, indústrias metal-mecânica e galvanoplastia. Muitas dessas indústrias lançaram durante décadas efluentes industriais em ribeirões conectados com o Rio Itajaí-Mirim e no próprio Rio Itajaí-Mirim. Hoje ainda é facilmente observado no município de Brusque vários ribeirões contendo água de coloração intensa. Segundo alguns moradores, a coloração é consequência do lançamento direto de efluentes industriais por parte de pequenas e médias empresas que dispõem de poucos recursos para aplicar no tratamento de seus efluentes. Devido ao tipo de atividade desenvolvida por algumas dessas empresas é possível que as mesmas possam ter emitido ou ainda estejam emitindo nas águas dos ribeirões e no Rio Itajaí-Mirim, efluentes contendo elementos-traço.

O município de Itajaí tem registro de 44 km² de áreas de mineração, o que representa 14,47% da área do município nas mãos de empresas mineradoras. A mineração, a falta de investimento em obras de dragagem no Rio Itajaí-Mirim velho e a falta de infra-estrutura básica de coleta de esgotos domésticos em Itajaí comprometeu ainda mais a qualidade de suas águas (PMI, 2002).

No período de maré baixa as águas do Rio Itajaí-Mirim seguem o sentido Brusque-Itajaí e o município de Itajaí recebe grande parte da carga poluidora de Brusque através do transporte de águas e sedimentos.

Na Foz do Rio Itajaí-Açu navega uma grande frota de embarcações de pequeno e grande porte. As atividades portuárias e a presença de importantes rodovias que cortam o município de Itajaí provocam uma grande movimentação de veículos no município e região, liberando no ambiente em estudo vários poluentes. Entre esses poluentes possivelmente estão os elementos-traço.

Pelo Rio Itajaí-Açu são transportados sedimentos oriundos de vários municípios do Vale do Itajaí, tais como Blumenau, Gaspar, Rio do Sul, etc. Esses municípios apresentam um certo grau de industrialização e urbanização e outros têm na agricultura sua principal atividade econômica. Essas atividades podem estar associadas à emissão de elementos-traço no Rio Itajaí-Açu. Esta é uma análise importante considerando que parte da carga poluidora desses municípios contribuem para a contaminação da foz do Rio Itajaí-Açu, que no período de maré cheia, lança suas águas no Rio Itajaí-Mirim transportando possíveis sedimentos contaminados.

Os elementos-traço não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo assim ser redistribuídos à coluna d'água através de alterações do meio. Assim sendo, a determinação de elementos-traço em sedimentos nos permite

detectar o acréscimo de contaminação que a água está sujeita, bem como os organismos bentônicos.

Este trabalho tem como objetivo geral, a verificação da distribuição e a ocorrência dos elementos-traço As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Se e Zn em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim e canal retificador do Rio Itajaí-Mirim no município de Itajaí-SC. Entre os objetivos específicos estão: a determinação da concentração dos elementos-traço: As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Se e Zn em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim, a detecção de possível acumulação destes contaminantes no ambiente estudado, a utilização de métodos estatísticos para verificar as correlações existentes entre os dados obtidos nas análises químicas e o estabelecimento de comparações entre os resultados obtidos neste estudo com outros ambientes que também estão sujeitas as ações de elementos-traço.

Os resultados obtidos podem nos dar uma idéia do processo de contaminação pelo qual passa este rio e quais as principais fontes que contribuem para este processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda os vários temas contemplados na literatura envolvendo publicações sobre sedimentos e elementos-traço relacionados a este trabalho.

2.1 SEDIMENTOS

O termo sedimento vem do latim e significa de acordo com uma tradução etimológica literal, deposição ou aquilo que é passível de se depositar (RIBEIRO, 2002). A origem do sedimento tem início, de certa forma, no ciclo de transformação das rochas que começa pelo intemperismo (Figura 1), o qual é o conjunto de fenômenos de ordem física e química que as rochas sofrem ao aflorar na superfície da Terra.

Os sedimentos normalmente são constituídos de uma mistura de minerais com dimensões granulométricas finas, médias e grossas, incluindo argilas, silte e areia, quando se trata de sedimentos de origem detrítica. Para os sedimentos de origem química há uma concentração elevada dos elementos na bacia de sedimentação, permitindo a precipitação dos mesmos, devido à saturação do meio. Sua composição pode variar entre sedimentos compostos exclusivamente de minerais, material orgânico ou de misturas salinas (evaporitos) em graus variados (RIBEIRO, 2002).

Os produtos do intemperismo, rocha alterada e solo estão sujeitos a processos como erosão, transporte e sedimentação. Entretanto, é importante ressaltar que os processos intempéricos não envolvem transporte mecânico significativo; dessa maneira, o resultado de uma rocha intemperizada não é ainda um sedimento, mas um manto de alteração *in situ*, no qual se inclui uma camada superior de solo, constituído pelo que se pode chamar de

“partículas” da rocha-mãe e do próprio solo. A partir do momento em que esta partícula começa a sofrer transporte mecânico em superfície, ela passa a constituir uma partícula sedimentar (que em geologia é sinônimo de grão) (GIANNINI e RICCOMINI, 2000).

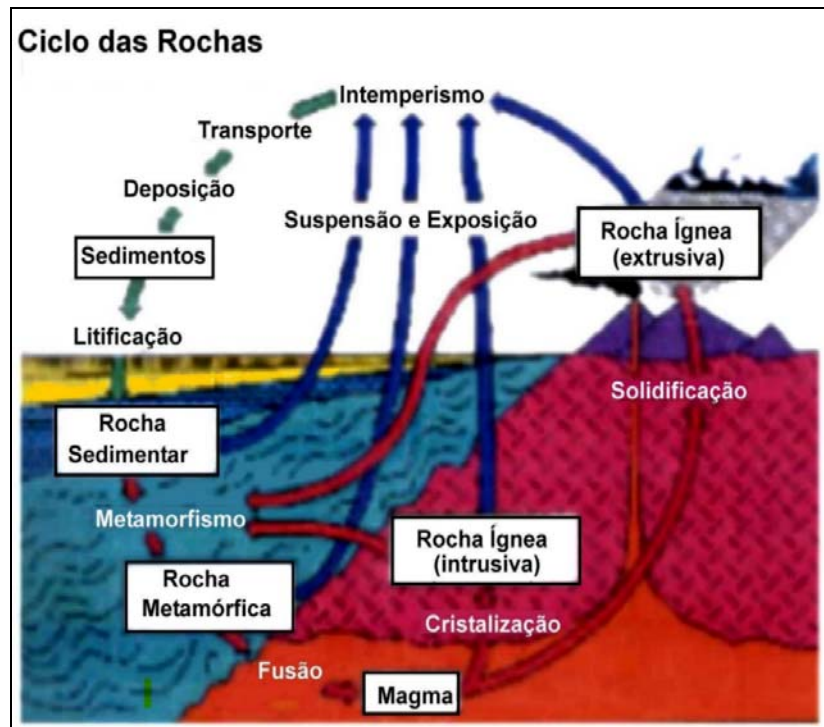


Figura 1 - Processos envolvidos no ciclo de alteração das rochas e formação dos sedimentos (PELLEGATTI, 2000).

A partir da formação dos sedimentos, estes poderão permanecer no local e dar origem aos sedimentos autóctones ou poderão ser transportados por diferentes agentes da natureza, com modificação na forma e nas dimensões iniciais, originando os sedimentos alóctones. Durante esta movimentação, as partículas de maiores dimensões são depositadas a distâncias menores da origem e as partículas de dimensões menores são transportadas para locais mais distantes do seu local de origem, além disso, durante esta movimentação, será sempre possível que sedimentos formados, a partir de rochas diferentes, sejam englobados e depositados no mesmo conjunto, alterando assim a composição inicial do mesmo (NOGUEIRA, 1988).

Nos sistemas aquáticos, os sedimentos são representados pelos materiais detríticos depositados no fundo dos corpos de água, denominados sedimentos de fundo, e pelos materiais insolúveis em suspensão, denominados materiais particulados (RIBEIRO, 2002). Além disso, tem sido demonstrado que os sedimentos são excelentes reservatórios ou fontes de elementos-traço.

2.2 ELEMENTOS-TRAÇO NOS SEDIMENTOS E NO AMBIENTE AQUÁTICO

O termo elemento-traço tem sido usado para definir metais catiônicos e aniônicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menores que 1 mg/kg (ppm) (PIERZYNSKI et al., 1994; SPARKS, 1995). Este termo tem sido preferido em diversas publicações que trata desse assunto (MCBRIDE, 1994; SPARKS, 1995; STUMM e MORGAN, 1996; HAYES e TRAINA, 1998; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001), em detrimento da expressão *metal pesado*, a qual nunca foi definida por nenhum órgão oficial na área de química (p.e., IUPAC), tendo perdido seu sentido (DUFFUS, 2001).

Dependendo da forma o qual o metal liga-se ao sedimento, é possível detectar se o mesmo acumula-se ou se é liberado para o meio (FÖRSTNER, 1984). A fração metálica mais fortemente ligada ao retículo cristalino dos minerais no sedimento tem sido considerada como inerte, de forma que os elementos-traço não são solubilizados para o meio pelos processos físico-químicos comuns. Este caráter de fixação ou remobilização vai definir o tempo de residência dos elementos-traço no sedimento, dependendo do ecossistema considerado.

No ambiente aquático, os elementos-traço estão distribuídos na fase aquosa (coluna d'água e água intersticial), na fase sólida (suspensa e sedimentada) e nos organismos

aquáticos. A troca entre estas fases é dinâmica e varia de um ecossistema para outro. O tempo de residência dos elementos-traço nesse ambiente depende de vários processos no meio, os quais promovem a sua fixação ou remobilização (RIBEIRO, 2002).

Nos ambientes aquáticos, os sedimentos constituem uma fase mineralógica com partículas de tamanhos, formas e composição química distintas. Esses materiais, em sua maioria, são depositados nos rios, nos lagos ou no fundo dos oceanos ao longo dos anos (SILVA, 2002).

Os sedimentos indicam a qualidade do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes não solúveis, mas que poderão se solubilizar após ação de microrganismos ou mudanças físicas e químicas. Assim, são reservatórios e fonte de poluentes, como por exemplo, os elementos-traço, os quais não são permanentemente fixados por eles, podendo ser novamente disponibilizados para a coluna d'água. Como os elementos-traço não são biodegradados, mas, às vezes, transformados em formas mais tóxicas, eles podem acumular-se na biota (RIBEIRO, 2002).

Os sedimentos atuam como reatores biogeoquímicos dos elementos-traço em vários processos: trocas (adsorção/dessorção) e dissolução/precipitação. A atividade biogeoquímica mais intensa concentra-se na camada superficial do sedimento, pois influi diretamente no equilíbrio devido à troca de soluto. A interface sedimento/água separa o sedimento da coluna d'água, com seus fluidos de larga escala em movimentos/turbulências dos sedimentos, onde o movimento predominante de transporte de solutos é a difusão. Para particulados, a transferência através da interface sedimento/água corresponde a uma transição com taxa de penetração relativamente rápida, para uma taxa de sedimento muito lenta. Os sedimentos superficiais, comparados à coluna d'água, podem ser avaliados como um ambiente semiconfinado caracterizado por um longo tempo de residência da matéria particulada. Essas

condições favorecem os processos biogeoquímicos de deposição de materiais (RESENDE et al, 2002).

Os sedimentos já foram considerados um compartimento de acumulação para espécies contaminantes. Alguns pesquisadores (LIMA et al., 2001 *apud* WANG et al., 1991 e THOMA et al., 1993), revelam, contudo, que estas espécies são geralmente liberadas do leito dos sedimentos, podendo contaminar a água e através deste fluido, outros sistemas ambientais que, mesmo muito tempo após as fontes ativas de poluição terem sido eliminadas, podem ser atingidos. Em consequência, a contaminação de sedimentos é um grande problema de poluição ambiental em todo o mundo (LIMA et al., 2001).

Os sedimentos estão constituídos por diferentes substratos geoquímicos dos quais os mais importantes são aqueles que possuem a capacidade de reter e concentrar elementos-traço. Estes substratos possuem alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica (LIMA et al. *apud* HOROWITZ, 1991). A característica fundamental desses materiais é que são termodinamicamente instáveis, sendo constituídos por substâncias amorfas ou pouco cristalinas (LIMA et al. *apud* JONES, 1978 e BOWSER, 1978).

2.3 FONTES DE ELEMENTOS-TRAÇO

Os elementos-traço, em depósitos de sedimentos recentes, geralmente são divididos em duas categorias de acordo com a sua origem predominante: geoquímica e antrópicos. Elementos-traço como zircônio, rubídio e estrôncio são derivados de material de rochas de processos temporais naturais, constituindo o primeiro grupo. O segundo grupo é formado por elementos-traço que aparecem principalmente como resultado das atividades antrópicas,

incluindo, entre outros, o cromo, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e chumbo (SILVA, 2002).

Fontes antrópicas contribuem com cerca de 11% (no caso do Mn) a 96% (no caso do Pb) do total das emissões atmosféricas, além de serem responsáveis por adições de até 1,16 milhões de toneladas do metal (caso do Pb) por ano a ecossistemas terrestres e aquáticos (NRIAGU, 1979 ; NRIAGU e PACYNA, 1988; NRIAGU, 1989).

2.3.1 Fontes Geoquímicas

A natureza descarrega grandes quantidades de vários elementos sobre o ambiente e seus habitantes. Desde o seu aparecimento o homem tem interferido nas atividades naturais, dela extraíndo ou nela descartando, alterando as condições naturais. Por outro lado, a natureza também faz descargas através das atividades geológicas, intemperismo e vulcanismo (FERREIRA, 2001). No processo de intemperismo, grandes e importantes modificações são realizadas. Há reações químicas formadoras e ou transformadoras de minerais, às vezes com lixiviação de elementos importantes, que são transportados e que podem reagir com outros formando novos compostos (BARRETO, 1998).

O conteúdo de elementos-traço em sedimentos indica a ocorrência e abundância de certas rochas ou depósitos minerais nas áreas de drenagem do manancial (RESENDE et al., 2002).

Entre os minerais formadores de rochas destacam-se os silicatos por sua abundância e diversidade. São exemplos de silicatos o quartzo, os feldspatos, os piroxênios, os anfibólios, as olivinas, as micas e os argilominerais (LEMES et al., 2003).

Os elementos-traço de origem natural ocorrem principalmente como componentes traços de minerais detríticos. Esses podem originar-se a partir da erosão das planícies aluvionares e do solo contendo elementos-traço (RIBEIRO, 2002).

O alto grau de variação de metais nos sedimentos pode ser um indicativo de que o local estudado teve aporte de metais a partir das rochas. O enriquecimento natural de metais nos sedimentos pode causar efeitos nocivos à vida dos organismos vivos (ALLOWAY e AYRES, 1997).

2.3.2 Fontes Antrópicas

São as fontes oriundas das atividades humanas. As concentrações de elementos-traço irão variar em função da geologia local e devido a alterações antrópicas. Entretanto, sabe-se que atividades humanas vêm aumentando os níveis de íons metálicos em muitos dos nossos ecossistemas aquáticos naturais. Mineração, efluentes domésticos e industriais, drenagens urbanas e agricultura, resíduos sólidos acondicionados de maneira inadequada, emissão de poluentes atmosféricos, entre outros, são atividades responsáveis por esse crescimento inevitável (SAMANIDOU e FYTIANOS, 1990).

O uso de produtos agrícolas como fertilizantes e pesticidas, podem ser importantes fontes antrópicas de elementos-traço como Cd, Cr, Mo, Pb, U, Zn, Cu, As, Hg e Mn (FERREIRA, 2001).

Outras fontes antrópicas de emissão de elementos-traço são as baterias, tintas e pigmentos, catalisadores, estabilizadores de polímeros, impressão gráfica, ligas dentárias, drogas medicinais, aditivos de combustíveis e lubrificantes, efluentes industriais e domésticos (FERREIRA, 2001).

Nas jazidas a concentração de metais é em geral alta com sua exploração sendo economicamente viável. A valorização dos metais também causou a exploração de locais com teores metálicos mais baixos e que requerem a exploração numa extensão de área bem maior. Isto provoca um impacto ambiental maior, pois há necessidade de uma área muito maior para estocar grandes quantidades de rejeitos (FERREIRA, 2001). Os rejeitos ficam sujeitos as intempéries, tornando-se assim uma importante fonte de elementos-traço no ambiente. Os elementos-traço de origem antrópica, uma vez descarregados em águas superficiais, são associados ao material particulado ou transportados nas formas dissolvidas e, eventualmente, coloidal. (RIBEIRO, 2002).

2.4 TRANSPORTE DE SEDIMENTOS

Amostras de sedimentos podem indicar não apenas sua qualidade atual como também diferenças na sua composição ao longo do tempo. Num único perfil vertical de amostragem do sedimento, a concentração de um contaminante em diferentes profundidades reflete as alterações históricas no ecossistema devido ao acúmulo destes (FERREIRA *apud* SHINE et al., 1995).

Após a deposição, certos metais não se apresentam efetivamente ligados como partículas no sedimento e podem ser liberados ou transportados por longas distâncias (FERREIRA *apud* SHINE, et al., 1995). O transporte de poluentes na fase particulada é indissociável do transporte de sedimentos coesivos, devido à grande afinidade de alguns contaminantes pelas fases sólidas. Uma vez adsorvidas aos sedimentos, estas substâncias passam a serem transportadas pelo próprio sedimento, sendo o seu destino controlado pela dinâmica do ambiente (FERNANDES, 2001).

O objetivo de se estudar a dinâmica dos processos que ocorrem com os sedimentos está na previsão do destino dos contaminantes que são transportados por ele (FERREIRA *apud* SALOMONS e FÖRSTNER, 1995).

As substâncias existentes em meios aquáticos encontram-se distribuídas em duas fases: sólida e líquida. A fase sólida depende das associações com a matéria particulada em suspensão, em particular com os sedimentos coesivos. Esta partição é um fator regulador do transporte destas substâncias, uma vez que a fase sólida é condicionada pela sedimentação, que a remove da coluna de água, estando por isso mais propensa a afetar habitats bênticos, enquanto que a fase líquida dissolvida na coluna de água, está mais relacionada com os processos aí ocorrentes. A hidrodinâmica é a principal força motriz no transporte de matérias químicas (poluentes, nutrientes), biológicas (fitoplâncton, zooplâncton) e geológicas (sedimentos) nos rios (FERNANDES, 2001).

Os sedimentos depositados nos corpos d'água não são somente o maior poluente da água por peso e volume, mas também o grande transportador de pesticidas, resíduos orgânicos, nutrientes e organismos patogênicos, que quando em excesso provocam alterações nos ecossistemas aquáticos, reduzindo a qualidade da água (SILVA, 2002).

Os sedimentos agem como carregadores e possíveis fontes de poluição, pois os elementos-traço não são permanentemente fixados por eles e podem ser redistribuídos na água, em decorrência de mudança nas condições ambientais tais como: pH; potencial redox ou presença de quelantes orgânicos (FÖRSTNER et al, 1983 e MOZETO, 1998).

A matéria orgânica tem um importante papel no transporte dos elementos-traço uma vez que ela pode ligar traços de metais e abrigar a ocorrência de processos diagenéticos depois da deposição. Além do mais, há evidências de que as partículas suspensas em águas naturais estão cobertas por filmes orgânicos, os quais determinam a grande extensão do seu

comportamento hidrológico como também as características de adsorção (FERREIRA, 2001).

A biodisponibilidade de uma substância é uma medida do potencial que a mesma possui para ser absorvida pelos seres vivos, estando diretamente relacionada com a forma como ela ocorre no meio ambiente (SMITH e HUYCK, 1999). O comportamento dos elementos-traço, especialmente a mobilidade e a biodisponibilidade, uma vez no meio ambiente, são altamente dependentes da especiação. Os impactos causados pela emissão desses elementos-traço ao meio ambiente dependem da quantidade e da forma em que os elementos-traço se encontram ao serem lançados (SALOMONS e FORSTNER, 1984; BRYAN e LANGSTON, 1992 ; PALANQUES, 1994 ; PALANQUES et al., 1995).

2.5 ESSENCIALIDADE E TOXICIDADE DE ALGUNS ELEMENTOS-TRAÇO

Bioacumulação é a capacidade dos seres vivos em concentrar algum elemento químico na sua biomassa, acima dos níveis existentes no meio onde vivem. (CENA-USP, 1998). Muitos elementos-traço exercem uma ampla gama de efeitos tóxicos em seres humanos, na vida terrestre e aquática e em plantas. Vários desses elementos-traço também têm o potencial de se bioacumular, incluindo o cádmio, o cromo, o chumbo, o mercúrio e o zinco (USPHS; KIMBROUGH et al., 1999; MINDEC, 1995). Além disso, certas formas de cádmio e cromo têm propriedades carcinogênicas (USPHS 1998).

O cádmio não tem função bioquímica ou nutricional e é altamente tóxico, tanto para plantas quanto para animais (USPHS, 1997; WHO, 1992; ALLOWAY 1990). Em humanos e animais, há fortes evidências de que o rim é o principal órgão alvo da toxicidade do cádmio

(ROELS et al.1993). Vários estudos indicam uma relação entre exposição ocupacional (respiratória) ao cádmio e câncer de pulmão e de próstata (IARC, 1998; GOYER, 1996).

Embora certas formas de cromo sejam nutrientes traços essenciais, o cromo VI é não-essencial e tóxico, e os compostos de cromo VI são classificados como carcinógenos bem conhecidos (IARC, 1998). A exposição ocupacional em longo prazo a níveis de cromo no ar maiores do que os do ambiente natural foi associada à ocorrência de câncer de pulmão (USPHS, 1998).

Embora o cobre seja essencial para uma boa saúde, uma dose única muito grande, ou uma exposição elevada em longo prazo pode trazer problemas. A inalação de poeira ou vapores pode irritar o nariz, a boca e os olhos, e causar dores de cabeça, tontura, náusea e diarreia (USPHS, 1997).

O chumbo não tem funções nutricionais, bioquímicas ou fisiológicas conhecidas e é tóxico para a maioria dos organismos vivos. Quando o chumbo é lançado no meio ambiente, ele tem um tempo de residência longo comparado à maioria dos poluentes (GOYER, 1996). Os animais que se alimentam próximo a estabelecimentos de fundição frequentemente ingerem níveis de chumbo que levam ao envenenamento e à morte. (BLUS et al., 1991; USPHS, 1997).

Os efeitos tóxicos do chumbo são os mesmos, independentemente se ele é ingerido ou inalado. Níveis elevados de chumbo no organismo são associados a uma série de efeitos adversos à saúde. Extremamente preocupante é o efeito de uma exposição relativamente pequena no desenvolvimento cognitivo e comportamental em crianças (PIRKLE et al., 1998; USPHS, 1997).

O mercúrio é um elemento-traço extremamente tóxico e não essencial, não tendo função bioquímica ou nutricional, e os mecanismos biológicos para a sua remoção são pobres (WHO, 1989).

O zinco é um elemento essencial; no entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações altas de zinco biodisponível, uma bioacumulação significativa pode resultar, com possíveis efeitos tóxicos (USPHS, 1997). Uma exposição alimentar excessiva, tanto em humanos quanto em animais, pode resultar em distúrbios gastrointestinais e diarreia, danos ao pâncreas e anemia (USPHS, 1997; GOYER, 1996).

Sedimentos contaminados por elementos-traço representam uma ameaça potencial a saúde humana, vida aquática e ao ambiente. Infelizmente, a taxa de degradação de alguns contaminantes tóxicos são tão lentas que estas substâncias químicas tendem a permanecer nos sedimentos durante longos períodos de tempo. Seres dos fundos de rios e lagos (como crustáceos e larvas de inseto) podem ingerir ou absorver substâncias químicas tóxicas de sedimentos contaminados no seu ambiente (EPA, 2002).

A bioacumulação e a biomagnificação encarregam-se de transformar concentrações normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o próprio homem (TAVARES e CARVALHO, 1992). Entende-se por biomagnificação o fenômeno de transferência de um elemento químico de um ser vivo para outro, de tal forma que as concentrações vão se tornando cada vez maiores, na medida que se atinge o final da cadeia alimentar (CENA-USP, 1998). Contaminantes em sedimentos também podem afetar diretamente os humanos pela cadeia alimentar. Quando peixes pequenos e moluscos comem materiais contaminados, os contaminantes se acumulam em seus corpos. Peixes maiores são contaminados ao ingerirem peixes menores. Os humanos podem correr riscos ao comerem peixes contaminados e animais selvagens (EPA, 2002).

Os sedimentos suspeitos de estarem contaminados por metais podem também ser analisado para sulfetos ácidos voláteis (AVS) (DI TORO et al., 1990). Embora orientação aceitável na interpretação de medidas de AVS não é ainda disponível, e geralmente não são recomendadas medidas de AVS, tais medidas podem prover informação sobre a biodisponibilidade de metais em sedimentos anóxico.

2.6 MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS

Quase todos os sedimentos contêm matéria orgânica perceptível. Os xistos betuminosos classificam-se como matéria orgânica pura, carvão de um lado, betume de outro. A matéria orgânica de sedimentos comuns pode ser predominantemente carbonífera ou betuminosa, ou uma mistura de ambos (MELENDEZ et al., 1978).

Um efeito imediato no aumento do teor da matéria orgânica é o incremento dos sítios de adsorção, diminuindo a concentração na fase aquosa e gasosa do poluente. A adsorção é afetada por dois fatores: a hidrofobicidade do poluente (dificuldade dissolver-se na água) e a fração da matéria orgânica no sedimento (conteúdo de carbono orgânico). De acordo com vários estudos, muitos compostos hidrofóbicos podem ser altamente adsorvidos (MACKAY et al., 1985). Em muitos sistemas aquáticos mais de 50% dos elementos-traço estão associados à matéria orgânica, por complexação ou por adsorção. As substâncias húmicas representam cerca de 20% do carbono orgânico dissolvido em água do mar, 60% em rios e 70% em pântanos e outras áreas alagadas. Substâncias húmicas são importantes meios, se não o mais importante, de sorção e redução para estados de oxidação solúveis de elementos-traço em águas naturais. Por exemplo, cerca de 90% do ferro solúvel está ligado às

substâncias húmicas, sua solubilidade é aproximadamente 1010 vezes maior que a esperada pelo seu produto de solubilidade (RESENDE et al., 2002).

As quantidades elevadas de matéria orgânica não degradada (de origem autóctone) geradas na bacia de drenagem, juntamente com os elementos-traço, dentre muitos outros agentes de caráter perturbativo ao equilíbrio natural, causam uma intensa alteração na vida aquática (SILVA, 2002).

2.7 GRANULOMETRIA

Os sedimentos são classificados de acordo com o tamanho de suas partículas. (MUDROCH et al., 1997). Estabeleceram-se três grandes classes de tamanhos de sedimentos: (1) cascalho (gravel com partículas entre 4096 e 2,38 mm (=8 mesh), (2) areias (sand) cujo tamanho das partículas estão entre 2,00 mm (10 mesh) e 0,074 mm (=200 mesh; e (3) lodos/argilas (mud/clay) partículas de tamanho entre 0,0625 mm (=230 mesh) e 0,00006 mm.

A troca de íons da coluna d'água com o sedimento aumenta na fração de argila, não só pela existência de uma maior área superficial, como também porque nesta fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions. Fatores como tamanho da partícula e grau de cristalinidade dos argilominerais influenciam a sorção e a retenção de contaminantes na superfície das partículas. A tendência observada é que, quando o grão diminui, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam no sedimento de fundo (LEMES et al, 2003).

As frações de granulometria entre 20 - 35 μm retém a maior concentração de elementos-traço. Geralmente se avalia a fração $< 63 \mu\text{m}$, que corresponde ao material

transportado na suspensão por longas distâncias pela correnteza (Lemes et al, 2003). Essa fração corresponde ao material mais fino do sedimento de fundo, silte e argila, apresentando maior quantidade de elementos-traço que em outras frações granulométricas maiores, mostrando grande interação na superfície do mesmo.

As superfícies sólidas finamente divididas tendem a ter um excesso de energia em sua superfície, devido ao desbalanceamento das forças químicas que ocorrem nas superfícies dos átomos, íons e moléculas. O valor desta energia superficial pode ser diminuído pela redução da área superficial que, normalmente, é acompanhada pela agregação de partículas ou por adsorção de espécies presentes no soluto (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983).

Conforme alguns autores, os sedimentos retêm quantidades significativas de elementos-traço tóxicos, na forma precipitada ou complexada, a partir de condições físico-químicas apropriadas (SALOMONS e SITIGLIANI, 1995).

A maioria dos estudos ambientais a respeito da concentração de elementos-traço em sedimentos prioriza a utilização da fração mais fina dos mesmos. Sob esse ponto de vista, não é possível haver associação com os grãos de quartzo que constituem a fração areia. Trabalhos mais recentes mostraram, entretanto, que os elementos-traço podem formar filmes coloidais na superfície dos grãos de quartzo, que podem conter concentrações significativas de elementos-traço completamente desprezadas quando se utiliza apenas a fração fina. A análise total pode ser também efetuada, desde que se conheça a proporção de cada fração na amostra, de modo a ser possível fazer correções posteriores (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983).

A separação granulométrica tem como objetivo minimizar a fração do sedimento que é quimicamente inerte, como grãos de quartzo grosseiros, feldspatos e carbonatos; aumentando a fração rica em hidratos, sulfetos e matéria orgânica que apresentam formas

químicas mais reativas de elementos-traço, possibilitando o trabalho com poucas amostras de cada localidade (LEMES et al, 2003).

O ajuste da granulometria não consiste num processo de normalização, no sentido de identificar-se a fração natural do contaminante no sedimento, mas sim de minimizar o efeito de diluição pela areia, tornando assim os sedimentos com granulometria diferentes comparáveis. Na ausência de parâmetros de normalização, a exclusão de sedimentos arenosos diminui a variância dentro de um grupo de valores para uma determinada amostra. (DASKALAKIS e O'CONNOR, 1995).

2.8 ÁREA DE ESTUDO

A bacia hidrográfica do Rio Itajaí-Açu está situada no domínio da Mata Atlântica, da qual se encontram os mais significativos remanescentes do Estado na Serra do Itajaí, que constitui o divisor de águas entre os Rios Itajaí-Açu e Itajaí-Mirim. O território da bacia divide-se em três grandes compartimentos naturais - o alto, médio e o baixo vale -, em função de suas características geológicas e geomorfológicas. O alto vale compreende toda a área de drenagem à montante da confluência do Rio Hercílio com o Rio Itajaí-Açu, incluindo, ainda, as cabeceiras do Rio Itajaí-Mirim (PMI, 2002).

O Vale do Itajaí situa-se a leste do estado de Santa Catarina, que por sua vez localiza-se entre os Paralelos 25° 57' e 29° 29' Sul e os Meridianos 48° 21' e 53° 50' a Oeste de Greenwich. O Vale faz parte de uma região do Brasil onde ocorreu um intenso derramamento vulcânico há 250 milhões de anos atrás; em seu substrato rochoso é comum encontrarmos a ardósia, muito utilizada como piso decorativo. Esta rocha fragmenta-se facilmente e, no decorrer do tempo, formaram-se precipícios com magníficas cachoeiras,

algumas com 130 m (PMI, 2002). O clima predominante é o mesotérmico úmido com verão quente (Cfa), segundo a classificação de KOEPPEN.

O município de Itajaí está localizado a 1 metro de altitude compreendendo uma área total de 304 km² dividida em 226 km² de área rural e 78 km² de área urbana. Suas coordenadas são: Latitude: 26° 54' 06 Sul - Longitude: 48° 39' 40 W - de Greenwich (conforme leitura feita por GPS 40 GARMIN). A oscilação máxima das marés é de 1,89 metros. Limita-se ao norte com o município de Navegantes ao sul com Camboriú, e Balneário Camboriú, a oeste com Ilhota, Brusque e Gaspar e a leste com o Oceano Atlântico (PMI, 2002).

O relevo é caracterizado por duas regiões. A região de topografia acidentada, formada por estrutura cristalina do período algonquiano, litologicamente formada por quartzitos, filitos e mármore. Esta região situa-se na parte sul do município, onde se destaca a serra de Camboriú, na divisa Itajaí / Camboriú; serra do Brilhante, também divisa Itajaí / Brusque. Dentro da área do município, na faixa compreendida entre a divisa de Itajaí/Camboriú, até atingir o Rio Itajaí-Mirim, aparece uma série de elevações que recebem as denominações de Morro do Gavião, Morro da Canhanduba, Morro de Cabeçadas. Na faixa compreendida entre o Rio Itajaí-Mirim e a divisa com o município de Ilhota, aparecem duas elevações denominadas Morro da Onça e Morro da Espinheira (PMI, 2002).

A segunda região da planície é constituída de sedimentos recentes, do período quaternário, litologicamente formado de cascalhos pleistocênicos encontrados nas partes baixas e colinas marginais, e por sedimentos flúvio-marinhos na região nordeste do município. As restingas são parcialmente cobertas por aluviões do Rio Itajaí-Mirim, cujas margens são por isso, ligeiramente elevadas (PMI, 2002).

As planícies costeiras, que evidenciam ações e processos marinhos e eólicos, ocorrem no litoral de Piçarras e Navegantes e nos Vale dos rios Itajaí-Açú e Itajaí-Mirim. As planícies fluviais salientam-se no médio vale do rio Itajaí-Mirim, no baixo vale do rio Luís Alves e no vale do rio Camboriú (PMI, 2002).

O município de Itajaí apresenta em toda sua extensão, uma cobertura vegetal pouco densa, constituída principalmente de arbustos e restingas. No interior do município, se verificam as maiores concentrações, sobretudo nas serras e encostas, dando assim, uma pequena amostra da vegetação litorânea. Podemos destacar as duas áreas de distribuição vegetal. A planície quaternária, onde as árvores variam de 10 a 15 metros de altura, destacando-se a figueira de folha miúda, a cupiúva, canela amarela e nas regiões mais úmidas, o ipê amarelo. Nas serras e encostas, variam entre 25 e 30 metros, sobressaindo-se a canela preta, peroba, a cupiúva e a canela amarela (PMI, 2002).

A cobertura sedimentar quaternária aparece no litoral e no vale do rio Itajaí. O embasamento cristalino, predominantemente os xistos, os filitos, os calcários e os quartzitos, surgem no vale do rio Camboriú; as áreas de cobertura-vulcano sedimentar Eo-Paleozóica se encontram no norte de Ilhota. Ainda, no embasamento cristalino, os granulitos aparecem no norte da microrregião; os gnaisses e migmáticos e os granitos, salientam-se no sul da microrregião - geralmente em altos topográficos - em Itapema e Porto Belo (PMI, 2002).

3 EXPERIMENTAL

Este capítulo faz uma descrição da área de amostragem, relaciona os materiais utilizados nas etapas experimentais e descreve os procedimentos laboratoriais na fase analítica.

Para facilitar a compreensão dos textos apresentados na parte experimental desta dissertação, apresentamos abaixo, um fluxograma dos procedimentos seguidos.

3.1 FLUXOGRAMA DOS PROCEDIMENTOS

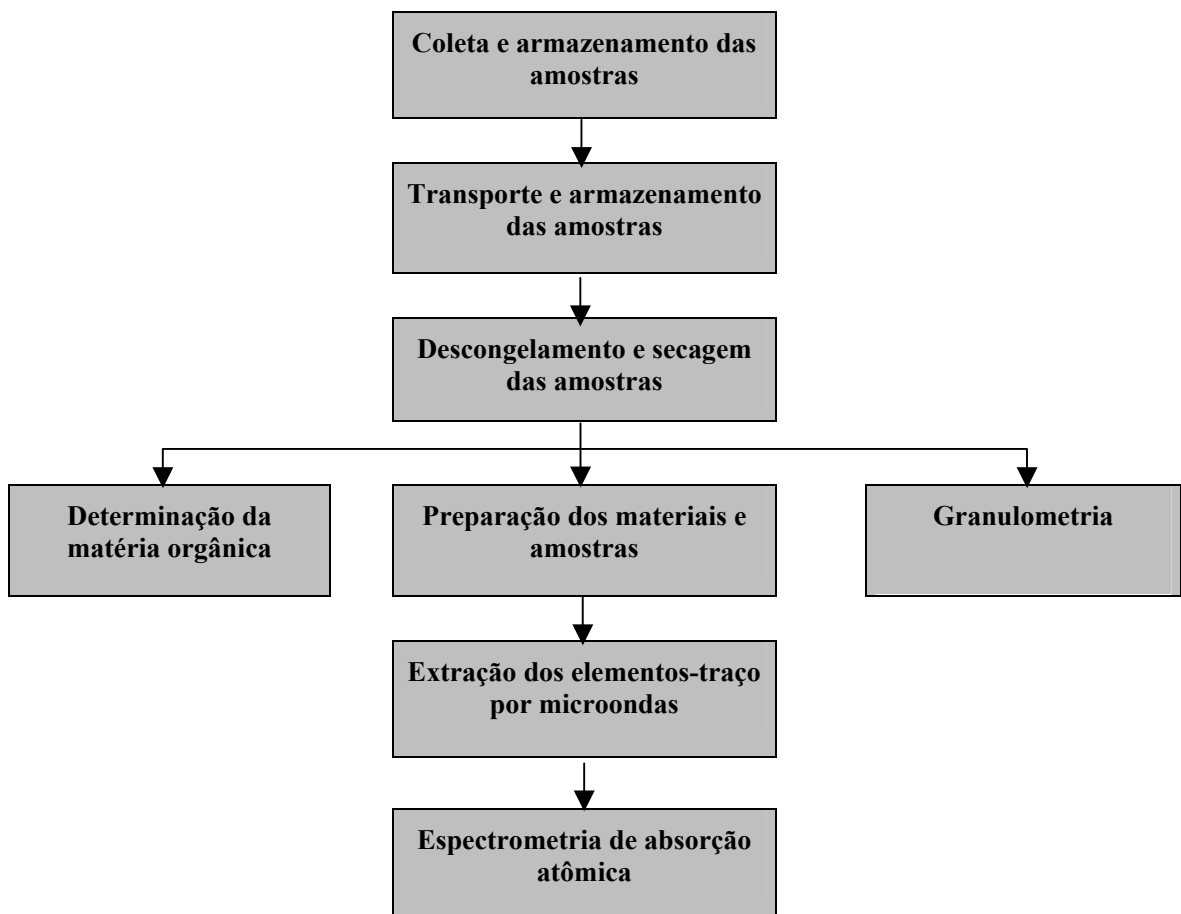


Figura 2 - Fluxograma das Etapas Desenvolvidas no Trabalho.

3.2 ÁREA DE AMOSTRAGEM

A área de amostragem compreende o Rio Itajaí-Mirim e o canal retificador do Rio Itajaí-Mirim (Figura 3) no município de Itajaí próxima ao Oceano Atlântico. O Rio Itajaí-Mirim na localidade do bairro Itaipava é conhecido pela denominação “Rio Morto” devido ao seu alto grau de assoreamento. A BR 101 corta esta área em duas zonas: urbana e rural.

A escolha dos pontos a serem amostrados levou em consideração a sua proximidade com os principais mananciais de abastecimento d’água, fontes poluidoras, áreas urbanizadas e dinâmicas dos rios.

Inicialmente foram feitas incursões na área de estudo para o georeferenciamento das estações de amostragem. Foram estabelecidos 20 pontos de coleta, os quais estão descritos abaixo. Como veremos a seguir na descrição dos locais onde foram feitas as coletas, as matas ciliares foram quase totalmente suprimidas ao longo de todo rio. As presenças das matas ciliares diminuem os efeitos prejudiciais do inadequado uso e ocupação do solo sobre a qualidade da água do Rio Itajaí-Mirim.

Amostra 01 - A coleta foi efetuada na margem direita do Rio Itajaí-Mirim, bairro Nova Brasília, zona residencial e comercial urbana do município, nos fundos de uma empresa de pescado a cerca de 200 metros do Rio Itajaí-Açú e próximo da ponte que liga os bairros São Vicente e Nova Brasília, onde Rio Itajaí-Mirim encontra o canal retificador. A vegetação nativa foi totalmente suprimida devido à urbanização do local que hoje é ocupado por residências ribeirinhas nas duas margens do rio e empresas de pescado na margem direita do rio.

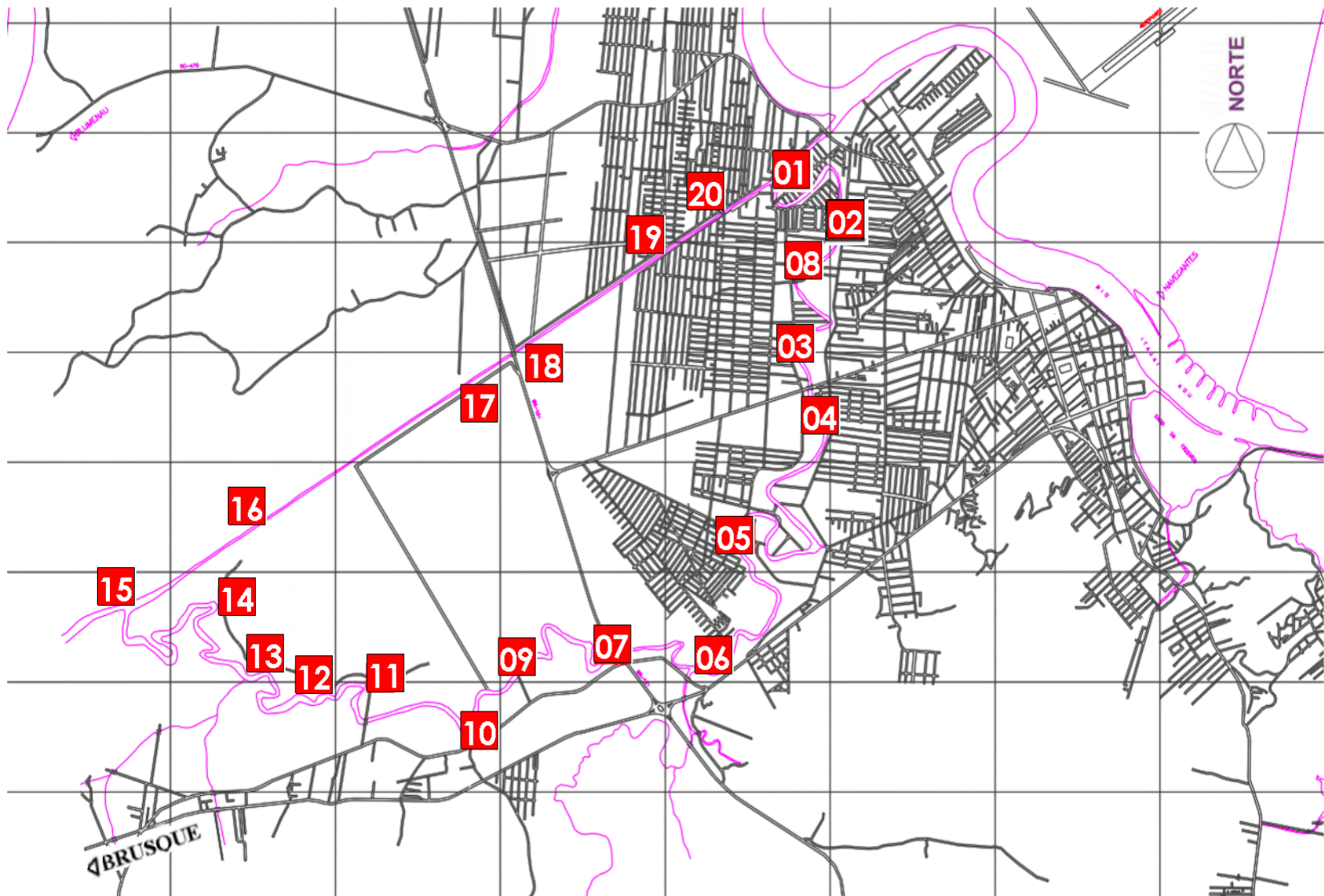


Figura 3 - Localização dos pontos de coleta de sedimentos superficiais do canal retificador e no Rio Itajaí-Mirim.

Amostra 02- A coleta foi efetuada em um terreno baldio na margem direita do Rio Itajaí-Mirim, bairro São João, zona urbana residencial e comercial do município. Nas duas margens do rio situam-se residências ribeirinhas e vegetação de pequeno porte com predominância de capim branco. Várias dessas residências lançam efluentes domésticos diretamente no rio.

Amostra 03- A coleta foi efetuada na margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro São Vicente, zona residencial e comercial urbana do município. A margem esquerda está totalmente ocupada por residências ribeirinhas, enquanto que na margem direita se verifica uma pequena faixa de mata ciliar composta por vegetação de pequeno e médio porte.

Amostra 04- A coleta foi efetuada na margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro São Vicente, zona residencial e comercial urbana do município a cerca de 200 m da ponte da rua Silva. A área está totalmente urbanizada e nas proximidades do ponto de coleta estão localizadas duas empresas frigoríficas. Esta ponte é a principal via de ligação do bairro São Vicente ao centro do município. Em função de localização geográfica, circulam diariamente pela ponte um grande número de veículos, entre eles caminhões que transportam principalmente cargas de contêineres ao porto de Itajaí.

Amostra 05- A coleta foi efetuada na margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro São Vicente, zona residencial e comercial urbana do município, próximo ao Clube Itamirim. Neste ponto a aproximadamente 10 anos, um trecho do Rio Itajaí-Mirim foi retificado com a construção de um pequeno canal ligando dois pontos do rio com o objetivo de reduzir as inundações constantes no local. Em consequência, houve a formação de ilhas e uma drástica redução de vazão no leito antigo do rio e seu assoreamento. Uma extensa vegetação se desenvolveu no leito antigo do rio o que permite inclusive a travessia de animais de uma

margem para outra no período de maré baixa. Próximo ao local da coleta verifica-se a presença de tubulações que despejam efluentes domésticos diretamente ao rio.

Amostra 06- A coleta foi efetuada na margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro São Vicente, zona urbana do município, próximo a BR 101, onde ocorre o encontro dos rios Canhanduba e Itajaí-Mirim. Neste ponto a superfície da maior parte do rio é ocupada por aguapé. O Rio Canhanduba é um dos pontos de captação de água do SEMASA. Na margem direita do rio existe uma pequena faixa de vegetação predominada por pastagem. Nesta mesma margem está localizada a principal rodovia de ligação da cidade de Brusque a BR 101 e centro de Itajaí.

Amostra 07- A coleta foi efetuada na margem direita do Rio Itajaí-Mirim, bairro Itaipava, sob a ponte da BR 101, próximo da rua que dá acesso ao bairro Itaipava. Em baixo da ponte verifica-se a presença de alguns moradores. Neste ponto, o rio está totalmente coberto por aguapés. A margem esquerda está ocupada pela exploração agrícola e pastagens enquanto que a margem direita é ocupada por residências. Nas imediações estão instaladas empresas mecânicas, de transporte e outras de pequeno e médio porte. Próximo do ponto de coleta verifica-se a presença de uma vala com afluição ao rio por onde flui esgoto doméstico.

Amostra 08- A coleta foi efetuada ao lado da ponte que liga os bairros São Vicente e São João margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, zona residencial e comercial urbana do município. Nesta ponte circulam diariamente milhares de veículos. Em frente ao local da coleta, margem direita do Itajaí-Mirim, localiza-se o parque ecológico de Itajaí no bairro São João, que foi durante muito tempo até os anos 90 um depósito de lixo a céu aberto. A vegetação predominante da margem direita do rio é de capim branco. Próximo da margem esquerda do rio existe uma pequena faixa de vegetação de pequeno e médio porte dominada por bambuzal e capim branco além de várias residências.

Amostra 09- A coleta foi efetuada na margem direita do Rio Itajaí-Mirim, bairro Itaipava, zona rural do município no final da rua Francisco Pegorini. Este ponto é impossível de ser navegado, mesmo por embarcações de pequeno porte, já que o rio está totalmente encoberto por uma vegetação predominantemente terrestre, o que caracteriza a quase total inexistência da lâmina d'água. A presença da lâmina d'água de poucos centímetros é percebida apenas após a retirada da vegetação que encobre o rio. A vegetação terrestre predominante do local é constituída por pastagens, lavoura de arroz e pequenas ilhas de vegetação nativa de pequeno e médio porte.

Amostra 10- A coleta foi efetuada em uma propriedade localizada defronte a rua Pedro Vanzuita, margem direita do Rio Itajaí-Mirim, bairro Itaipava, zona rural do município. Neste ponto o rio apresenta características muito semelhantes àquelas verificadas na amostra 09, ou seja, o rio apresenta-se totalmente encoberto por vegetação predominantemente terrestre. A paisagem terrestre do local é dominada por pastagens e pequena ilha de vegetação de médio e grande porte.

Amostra 11- A coleta foi efetuada ao lado da rua do Tatu na primeira curva após a ponte, margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro Itaipava, zona rural do município.. A paisagem do local é dominada por lavouras de arroz.

Amostra 12- A coleta foi efetuada próximo na rua do Tatu, margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro Itaipava, zona rural do município. Neste ponto o rio apresenta características muito semelhantes àquelas verificadas na amostra 09, ou seja, o rio apresenta-se totalmente encoberto por vegetação predominantemente terrestre. A paisagem terrestre do local é dominada por lavoura de arroz, pastagens e pequenas ilhas com vegetação de pequeno e médio porte.

Amostra 13- A coleta foi efetuada próximo na rua do Tatu, margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro Itaipava, zona rural do município. Neste ponto o rio apresenta características muito semelhantes àquelas verificadas na amostra 09, ou seja, o rio apresenta-se totalmente encoberto por vegetação predominantemente terrestre. A paisagem terrestre do local é muito semelhante àquela verificada na amostra 12. Neste local a aproximadamente 2 anos foi efetuado uma operação de dragagem em um pequeno trecho do rio.

Amostra 14- A coleta foi efetuada próxima à rua do Tatu, margem esquerda do Rio Itajaí-Mirim, bairro Itaipava, zona rural do município. Esta parte do rio está totalmente encoberta por vegetação característica da mata ciliar de médio e grande porte. Segundo um morador antigo local, esta paisagem degradante começou a se formar a aproximadamente 6 anos após a construção de um pequeno canal retificador com o conseqüente desvio no curso do natural do rio.

Amostra 15 - Este é um ponto dos mais importantes do Rio Itajaí-Mirim, pois é aqui que inicia o canal retificador. A coleta foi efetuada na margem direita do canal retificador, área rural do município, bairro Itaipava. A paisagem do local é dominada por pastagens e lavoura de arroz. Diferentemente dos mapas oficiais, este ponto do Rio Itajaí-Mirim foi canalizado numa extensão de 3 a 4 km. Segundo depoimento de antigos moradores, esta é uma das principais causas da denominação “Rio Morto” atribuído ao Rio Itajaí-Mirim. Há duas versões de antigos moradores e pescadores para a existência de tais tubulações. Segundo a primeira versão, na época que foi construído o canal retificador, o Rio Itajaí-Mirim tinha uma grande vazão de água e o objetivo inicial de desviar o curso da água não foi totalmente atingido porque o Itajaí-Mirim continuava sendo responsável pelo transporte de mais de 50% da água devido a sua grande profundidade. Após a colocação das tubulações o curso da água foi desviado para o canal retificador que hoje é responsável por 80% do transporte d’água. De acordo com a segunda versão, que é a mais provável, após a construção do canal houve a

assoreamento do rio que se transformou em uma vala com o passar dos anos. O rio foi posteriormente canalizado para atender os interesses do proprietário da área que era dono de terras nas duas margens do rio.

Amostra 16 - A coleta foi efetuada na margem direita do canal retificador onde está situado o oleoduto da PETROBRAS. Nas duas margens ocorre a predominância áreas de pastagens, pequenas ilhas de vegetação da mata ciliar e exploração agrícola de hortaliças.

Amostra 17- A coleta foi efetuada na estação de tratamento de água da CASAN, hoje SEMASA, bairro São Roque, margem esquerda do canal retificador. Nas duas margens predominam áreas de pastagens com algumas plantações. Verifica-se ainda a presença de algumas cabeças de gados e plantas nativas compondo a pequena faixa de mata ciliar.

Amostra 18- A coleta foi efetuada próximo a BR 101, margem esquerda do canal retificador, bairro São Vicente. A margem esquerda apresenta uma grande área composta por uma pequena população vegetação da mata ciliar de pequeno e médio porte com predominância de pastagem. A margem esquerda apresenta uma pequena faixa de vegetação característica de pastagem entre o canal e a Avenida Agostinho Ramos.

Amostra 19- A coleta foi efetuada sob ponte da rua Campos Novos, margem direita do canal retificador, bairro São Vicente, zona residencial e comercial urbana do município. A ponte liga a localidade Rio Bonito, bairro São Vicente ao bairro Cordeiros. Nas duas margens do canal a vegetação nativa foi totalmente suprimida para dar lugar a Avenida Agostinho Ramos com várias residências que dominam a paisagem local.

Amostra 20- A coleta foi efetuada próximo da ponte Tancredo Neves, margem direita do canal retificador, bairro São Vicente, zona residencial e comercial urbana do município. Esta ponte liga os bairros São Vicente e Costa Cavalcanti. O local apresenta quatro peixarias e saída de esgoto doméstico que capta efluentes domésticos de uma grande área do

Bairro São Vicente envolvendo milhares de residências. Nas duas margens do canal a vegetação natural foi totalmente suprimida para dar lugar a Avenida Agostinho Ramos e várias residências que dominam a paisagem local.

Em cada ponto de coleta, foram tomadas as coordenadas e temperatura do sedimento (Tabela 1). As coordenadas foram determinadas com o GPS da marca Garmin, modelo GPS II Plus e a temperatura dos sedimentos foram obtidas através de termômetro de laboratório.

Tabela 1 - Localização geográfica dos pontos de amostragem.

Amostra	Temperatura do sedimento (°C)	Data da coleta	Horário (horas)	Paralelo Sul de Greenwich	Meridiano Oeste de Greenwich
01	22	18/08/2002	13:35	26°53' 56"	48° 41' 23"
02	23	19/08/2002	16:30	26° 53' 65"	48° 40' 93"
03	22	16/09/2002	15:30	26° 54' 45"	48° 41' 20"
04	21	16/09/2002	16:00	26° 54' 43"	48° 41' 02"
05	20	28/09/2002	18:00	26° 55' 32"	48° 41' 21"
06	23	03/10/2002	17:00	26° 56' 02"	48° 41' 42"
07	23	03/10/2002	15:30	26° 55' 58"	48° 42' 06"
08	28	07/10/2002	16:10	26° 54' 04"	48° 41' 11"
09	27	25/01/2003	11:30	26° 56' 03"	48° 42' 67"
10	26	26/01/2003	11:15	26° 56' 35"	48° 43' 06"
11	25	26/01/2003	11:55	26° 56' 19"	48° 43' 61"
12	27	26/01/2003	18:00	26° 56' 20"	48° 43' 84"
13	25	26/01/2003	18:45	26° 56' 11"	48° 44' 22"
14	25	26/01/2003	19:50	26° 55' 82"	48° 44' 49"
15	30	24/01/2003	13:50	26° 55' 87"	48° 45' 13"
16	29	24/01/2003	14:25	26° 55' 06"	48° 43' 71"
17	25	24/01/2003	10:50	26° 54' 73"	48° 43' 18"
18	25	14/10/2002	15:15	26° 54' 26"	48° 42' 45"
19	25	12/10/2002	11:00	26° 54' 01"	48° 41' 59"
20	25	07/10/2002	17:00	26° 53' 48"	48° 41' 46"

3.3 MATERIAIS

O reagente - HNO₃, - utilizado neste trabalho é grau PA (para análise), sendo adquirido junto a MERCK. Os padrões dos metais Hg, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Se e As são específicos para EAA (Espectrofotometria de Absorção Atômica) e foram adquiridos junto a ALDRICH. No preparo de soluções foi utilizada água MILLI – Q. O sedimento referência utilizado neste trabalho foi o sedimento referência 1646a – Estuarine Sediment – NIST.

Para a coleta das amostras de sedimentos de superfície, foram utilizadas espátulas de polietileno devidamente limpas, recipientes de alumínio limpos com HNO_3 0,1 M, sacos plásticos limpos também com o mesmo ácido e finalmente, toda a vidraria utilizada foram enxaguada com bastante água, detergente, mantida por 48 horas em solução de Extran e 48 horas em solução de HNO_3 0,1 M. após este tempo, foram lavadas com água desionizada e rinsadas com água MILLI-Q, secas em estufa e guardadas em local apropriado até uso. No preparo dos padrões foram utilizados balões volumétricos calibrados e micropipetas Gilson nos volumes requeridos.

Os instrumentos e materiais permanentes utilizados neste trabalho foram: Balança analítica, modelo AND GR-200; dessecadores, freezer, forno mufla, jogo de peneiras Tecnal até 250 MESH, GPS GARMIN, modelo GPS II Plus, Estufa de secagem e esterilização FANEM, modelo 351 SE, Microondas ANTON PAAR, modelo MULTIWAVE 3000 e Espectrômetro de absorção atômica da marca VARIAN, modelo ESPECTRAA 220FS com gerador de hidretos e forno de grafite com corretor de fundo Zeemann.

3.4 PROCEDIMENTOS

3.4.1 Coleta e Preservação das Amostras

Foram coletadas 20 amostras de sedimentos de superfície no Rio Itajaí-Mirim Velho e canal retificador do Rio Itajaí-Mirim segundo explicitado anteriormente.

A espátula de plástico e os recipientes de alumínio utilizados foram lavados com água corrente, água destilada e uma solução de ácido nítrico 0,1 mol/L, sendo posteriormente secas. As amostras dos sedimentos de superfície medindo 10 cm x 10 cm x 1 cm e com massa

aproximada de 1,0 Kg foram coletadas em camadas superficiais não perturbadas, com a espátula de plástico. Os sedimentos de superfície coletados foram acondicionados nos recipientes de alumínio. Foram eliminados os materiais estranhos como restos de vegetais e, o excesso de água nas amostras foi retirado por decantação, sendo finalmente, identificadas e conservadas em uma caixa de isopor com gelo. As amostras foram imediatamente levadas ao freezer e mantidas em temperatura de -18°C , onde permaneceram até o início da fase analítica.

A metodologia padrão de coleta e preservação de amostras foi realizada segundo a metodologia especificada no Standard Methods para o exame da água e água residual (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

3.4.2 Digestão Ácida por Microondas dos Sedimentos de Superfície

A técnica utilizada foi uma adaptação do método 3051 do EPA (Environmental Protection Agency) e consiste de uma lixiviação ácida dos sedimentos de superfície com o auxílio da técnica assistida por microondas. Esta técnica permite obter extratos em condições analíticas para a determinação de diversos elementos usando o método da espectrofotometria de absorção atômica. A metodologia empregada passa por duas etapas; a secagem e adequação da amostra e a digestão propriamente dita.

3.4.2.1 Secagem das Amostras

Foi tomada uma alíquota de cada uma das 20 amostras, sendo secas em uma estufa a 40°C por 24 horas. O material seco foi destorroado, foram retirados as partículas estranhas e

sedimentos maiores. Uma porção da amostra seca foi moída em gral com pistilo, passado em uma peneira de 250 MESH e guardado em saco plástico limpo, seco e devidamente rotulado.

3.4.2.2 Digestão das Amostras

Foram pesadas 0,5000g das amostras de sedimentos de superfície, sendo acondicionadas em frascos de PTFE (politetrafluoretileno) previamente pesados. A estes frascos foram adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado, sendo novamente pesados. Os frascos foram dispostos no rotor do microondas onde foram ajustadas as condições para a digestão. Estas condições foram em um primeiro momento, uma potência de 1400W durante 10 minutos, sendo mantidos durante 5 minutos para o primeiro nível de resfriamento (Fan 1). Em um segundo momento o sistema foi mantido a um nível de resfriamento nível 3 (Fan 3) durante 5 minutos. A pressão limite exigida foi de 20 bar e a temperatura limite alcançada foi de 190°C. Após terem sido resfriados, os frascos foram abertos e devidamente pesados. Sempre que a diferença de peso superou em 10% o peso registrado após a adição de ácido nítrico, a amostra foi descartada e uma nova preparação da amostra foi iniciada. A solução resultante foi retirada com uma micropipeta, transferida para um balão volumétrico de 50 mL sendo completado com água MILLI-Q. A solução preparada foi transferida para um frasco de polietileno previamente limpo e identificado, sendo acondicionado em geladeira até iniciar os métodos de análise.

Usando os mesmos procedimentos foram preparadas duas amostras de um branco, a referência 1646A, uma duplicata da referência 1646A e duplicatas das amostras 08, 17 e 20.

3.4.3 Determinação Da Matéria Orgânica Total Nas Amostras Dos Sedimentos De Superfície

O método descrito a seguir está preconizado na literatura (MUDROCH et. al, 1997).

Vinte béqueres foram pesados e devidamente tarados sendo 5 gramas das amostras adicionadas a cada béquer. Os béqueres foram levados à estufa durante 3 horas à temperatura de 100 a 110°C. Após esse tempo foram mantidos em dessecador e posteriormente pesados (P_1). Após, foram transferidos para um forno mufla, à temperatura de 550°C, sendo mantidos nessa temperatura por mais 1 hora. Finalmente, foram retirados do forno mufla, mantidos no dessecador e pesados (P_2).

O teor de matéria orgânica total na amostra foi calculado pela fórmula:

$$\%MOT = \frac{100 (P_1 - P_2)}{P_1}$$

onde

%MOT= teor de matéria orgânica total

P_1 = peso da amostra seca a 100-110°C

P_2 = peso do resíduo após a ignição a 500°C

3.4.4 Granulometria

O método descrito a seguir está preconizado na literatura (MUDROCH et. al, 1997).

Uma massa aleatória das amostras dos sedimentos superficiais coletados foi seca em estufa. Pesou-se 100 gramas de cada amostra seca as quais foram posteriormente passadas em sete peneiras com malhas de 65, 100, 115, 150, 170, 200 e 250 mesh respectivamente. Verteu-se sobre a primeira peneira o conteúdo de 100 gramas de amostra que em seguida foram agitadas no agitador de peneiras por aproximadamente 10 minutos. O conteúdo de cada peneira foi pesado em um béquer tarado em balança semi-analítica. O material retido na malha das peneiras foi removido com uma escova de aço. Para a reutilização das peneiras procedeu-se à limpeza das mesmas com papel toalha.

3.4.5 Análise dos Elementos-Traço

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção atômica marca VARIAN, modelo ESPECTRAA 220FS. Este método foi desenvolvido por Walsh (SILVA *apud* LAWS, 1993 e SPYRIDAKIS et al., 1976), na Austrália em 1955 e tornou-se a preferida para esse tipo de análise uma vez que permite determinar concentrações de metais com baixos teores.

Foram quantificados os seguintes elementos-traço: mercúrio (Hg), cromo (Cr), zinco (Zn), cobre (Cu), chumbo (Pb), cádmio (Cd), níquel (Ni), selênio (Se), e arsênio (As). Soluções-padrão multi-elementar foram utilizadas para a calibragem do instrumento, sendo preparadas a partir de alíquotas de uma solução mãe a concentrações específicas para cada metal. Os procedimentos de controle de qualidade laboratoriais e instrumentais foram observados.

O mercúrio (Hg), foi quantificado utilizando-se a técnica de geração de vapor de hidretos a frio, o selênio (Se) e o arsênio (As) foram também determinados por geração de

hidretos, porém utilizando-se a chama, o chumbo foi determinado utilizando-se a técnica do forno de grafite com corretor de fundo Zeemann com uma faixa de temperatura de 85°C – 2 100°C e utilizando argônio como gás a uma vazão de 3,0 L/min. Os demais metais foram determinados pelo modo chama. A Tabela 2 apresenta as condições de operação do espectrofotômetro de absorção atômica para cada metal estudado.

Tabela 2 - Condições de operação do Espectrofotômetro de Absorção Atômica na determinação dos metais em estudo.

Metal	Hg	Cr	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Se	As
Condições									
Comprimento de Onda (λ)	253,7	357,9	213,9	324,8	283,3	228,8	232,0	196,0	193,7
Fenda de Saída (nm)	0,5	0,2	1,0	0,5	0,5	0,5	0,2	1,0	0,5
Corrente da Lâmpada (mA)	4,0	10,0	5,0	10,0	6,0	5,0	10,0	15,0	10,0
Corretor Background	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Chama (L/min.)/vapor Frio/Forno de Grafite	Vapor Frio	Ar/acet. 11/1,5	Ar/acet. 11/2,5	Ar/acet. 11/1,5	Forno de Grafite	Ar/acet. 11/1,5	Ar/acet. 11/1,5	Ar/acet. 11/1,5	Ar/acet. 11/1,5

Na técnica de geração de vapor de hidretos a frio, os metais foram reduzidos com soluções de boro-hidreto de sódio (0,3% w/v), hidróxido de sódio (0,5% w/v) e ácido hidrocloreídrico (5 mol/L). O vapor produzido foi conduzido por um fluxo de argônio na direção do caminho óptico. Três soluções-padrão de calibragem foram preparadas, a concentrações de 10, 20 e 30 $\mu\text{g/L}$. As amostras que excederam a estes padrões foram diluídas e re-analisadas. As leituras dos padrões foram realizadas em quintuplicata, as amostras em triplicata à exceção do Pb, cujas leituras foram realizadas em duplicata.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os coeficientes de correlações parciais entre os elementos-traço, matéria orgânica e granulometria foram determinados no Microsoft Excel.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo faz a discussão analítica, estatística e ambiental dos resultados com base na literatura e legislação.

4.1 CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

As Tabelas 3, 4 e 5 apresentam os resultados da calibração do espectrofotômetro de absorção atômica utilizado na determinação dos elementos-traço em estudo. Na Tabela 3, temos os dados para o modo de geração de hidretos onde foram determinados para os padrões Hg, Se e As, os valores do coeficiente de correlação linear “r” e o desvio padrão relativo “RSD” (N = 5).

Tabela 3 - Dados da calibração do espectrofotômetro de absorção atômica no modo de geração de vapor de hidretos.

Elementos-traço	r	Padrões	Concentração (µg/Kg)	(%) RSD
Hg	1,0000	Padrão 1	10,00	1,3
		Padrão 2	20,00	1,6
		Padrão 3	30,00	0,7
Se	1,0000	Padrão 1	10,00	0,2
		Padrão 2	20,00	1,2
		Padrão 3	30,00	7,5
As	1,0000	Padrão 1	10,00	8,3
		Padrão 2	20,00	2,4
		Padrão 3	30,00	1,2

Os valores encontrados tanto para o coeficiente de correlação linear r quanto para o desvio padrão relativo (%) RSD nos três padrões refletem uma boa calibração do instrumento o que nos permitiu obter curvas de calibração confiáveis. Observa-se tanto para o Se quanto para o As um desvio padrão relativo maior em algumas concentrações embora, de acordo com alguns autores (SANDRONI et al., 2003), seja ainda um valor considerado como bom.

Os valores encontrados para o coeficiente de correlação linear r e para o desvio padrão relativo % RSD no modo chama, permitem a construção de curvas de calibração confiáveis. O mesmo foi observado para a determinação do Pb (Tabela 4), no modo de forno de grafite com corretor de fundo Zeemann.

Tabela 4 - Dados da calibração do espectrofotômetro de absorção atômica no modo de forno de grafite - Zeemann.

Elementos-traço	r	Padrões	Concentração (µg/Kg)	%RSD
Pb	1,0000	Padrão 1	15,00	2,4
		Padrão 2	30,00	5,1
		Padrão 3	45,00	3,3

Na Tabela 5, temos para o modo de chama no espectrofotômetro de absorção atômica, os valores correspondentes ao coeficiente de correlação linear r e o desvio padrão relativo (%) RSD para cada um dos padrões verificados (N = 5).

Tabela 5 - Dados da calibração do espectrofotômetro de absorção atômica no modo de chama.

Elementos-traço	r	Amostra	Concentração (mg/Kg)	(%) RSD
Cr	0,9997	Padrão 1	0,200	1,3
		Padrão 2	0,400	1,0
		Padrão 3	0,600	1,0
		Padrão 4	0,800	0,9
		Padrão 5	1,000	1,0
Cu	0,9997	Padrão 1	0,200	1,0
		Padrão 2	0,400	1,0
		Padrão 3	0,600	0,6
		Padrão 4	0,800	0,5
		Padrão 5	1,000	0,4
Ni	0,9999	Padrão 1	0,200	1,5
		Padrão 2	0,400	1,0
		Padrão 3	0,600	1,0
		Padrão 4	0,800	1,0
		Padrão 5	1,000	0,9
Cd	0,9999	Padrão 1	0,200	0,9
		Padrão 2	0,400	0,7
		Padrão 3	0,600	0,5
		Padrão 4	0,800	0,7
		Padrão 5	1,000	0,4
Zn	0,9999	Padrão 1	0,200	0,8
		Padrão 2	0,400	0,7
		Padrão 3	0,600	0,4
		Padrão 4	0,800	0,4
		Padrão 5	1,000	0,2

4.2 RECUPERAÇÃO E REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS

A exatidão do método de digestão dos elementos-traço em estudo nas amostras de sedimentos de superfície utilizando-se a técnica da digestão ácida por microondas foi avaliada, utilizando-se o sedimento referência 1646a – Estuarine Sediment – NIST.

A Tabela 6 apresenta os teores encontrados para os elementos-traço As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Se e Zn no sedimento referência em estudo, expressos em $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco.

Tabela 6 - Teores encontrados para os elementos-traço no sedimento estuarino referência 1646a – NIST, comparados com os valores certificados e, seus respectivos valores de índice de recuperação e desvio padrão relativo (%) RSD. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco.

Sedimento Estuarino – 1646a – NIST				
Elemento – Traço	Valor Certificado	Valor Obtido	Índice de Recuperação	(%) RSD (N=3)
As	6,23	0,231	3,7%	6,6
Cd	0,148	0,396	27%	0,0
Pb	11,70	6,136	52,4%	0,0
Cu	10,01	12,318	123%	1,7
Cr	40,90	9,578	24%	3,5
Hg	0,04	0,049	123%	1,3
Ni	23,00	19,731	86%	5,0
Se	0,193	0,065	34%	10,0
Zn	48,9	38,980	80%	1,0

Os resultados encontrados nas análises realizadas em triplicata mostraram uma boa recuperação para os elementos-traço Pb, Cu, Hg, Ni e Zn; uma recuperação mediana para os elementos-traço Cd, Cr e Se e uma baixa recuperação para o As. O sedimento referência

1646a apresentou baixo teor de matéria orgânica e o método de digestão empregado neste trabalho, requer sedimentos com teores de matéria orgânica elevados o que explica as médias e baixas recuperações de Cd, Cr, Se e As que são encontrados normalmente associados à matéria orgânica. Os valores da recuperação foram obtidos através da seguinte operação: (valor obtido/ valor certificado * 100).

A reprodutibilidade das medidas foi avaliada com a realização de digestões envolvendo duplicatas das amostras em estudo. Na Tabela 7, são apresentados os teores dos elementos-traço nas amostras 8, 17, 20 e sedimento referência 1646a e suas respectivas duplicatas.

Os ensaios em duplicata realizados tanto nas amostras 8, 17 e 20, quanto no sedimento referência 1646a, apresentaram diversos valores com um pequeno desvio médio. Os resultados encontrados para o sedimento referência 1646a, mostram um desvio médio baixo para os elementos-traço As, Cd, Hg, Se e Zn, porém, a reprodutibilidade na digestão dos elementos-traço Pb, Cu e Ni não foram considerados bons.

Na amostra 8, observamos um desvio médio baixo para os elementos-traço As, Cu, Hg, Ni, Se e Zn. Não foi possível determinar este parâmetro para o Cd e, apenas o Pb e o Cr não apresentaram boa reprodutibilidade.

Na amostra 17, observamos um comportamento semelhante para alguns elementos-traço, com uma boa reprodutibilidade para o As, Pb, Hg e Se, porém, os elementos-traço Cr e Zn não apresentaram boa reprodutibilidade.

Na amostra 20, observamos um desvio médio baixo para os elementos-traço: As, Pb, Cu, Hg e Se, mostrando boa reprodutibilidade. O Zn não apresentou boa reprodutibilidade.

Tabela 7 - Teores dos elementos-traço encontrados nas análises realizadas com as amostras 08, 17, 20 e sedimento referência 1646a em duplicata. Os valores são expressos em $\mu\text{g/g}$ de sedimento seco.

Elemento -Traço \ Amostra		Sedimento de referência - 1646 ^a	Amostra 8	Amostra 17	Amostra 20
As	Amostra	0,231	0,490	0,230	0,300
	Duplicata	0,255	0,419	0,234	0,308
	Desvio médio	0,012	0,035	0,002	0,304
Cd	Amostra	0,396	0,257	0,016	--
	Duplicata	0,464	--	--	0,566
	Desvio médio	0,034	--	--	--
Pb	Amostra	6,136	12,871	8,480	8,646
	Duplicata	3,195	11,970	7,989	9,332
	Desvio médio	1,470	0,450	0,245	0,343
Cu	Amostra	12,318	48,680	23,200	25,851
	Duplicata	9,840	48,820	21,755	25,905
	Desvio médio	1,239	0,070	0,722	0,027
Cr	Amostra	9,578	14,723	12,287	16,147
	Duplicata	10,595	16,974	10,561	17,006
	Desvio médio	0,508	1,125	0,863	0,429
Hg	Amostra	0,049	0,286	0,179	0,188
	Duplicata	0,113	0,213	0,637	0,178
	Desvio médio	0,032	0,036	0,229	0,005
Ni	Amostra	19,731	20,969	21,433	22,552
	Duplicata	21,137	21,533	19,493	24,120
	Desvio médio	0,703	0,282	0,970	0,784
Se	Amostra	0,065	0,373	0,243	0,251
	Duplicata	0,086	0,334	0,203	0,244
	Desvio médio	0,010	0,019	0,020	0,003
Zn	Amostra	38,980	124,431	70,628	104,683
	Duplicata	38,650	124,461	67,101	89,635
	Desvio médio	0,165	0,015	1,763	7,524

4.3 COMPARAÇÃO DOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO ENCONTRADOS COM A LEGISLAÇÃO

Muitos dados tem sido publicados a respeito dos níveis históricos de elementos-traço em sedimentos aquáticos. De acordo com vários autores (SALOMONS e FORSTNER, 1984; BRYAN e LANGSTON, 1992; PALANQUES, 1994; PALANQUES et al. 1995), os sedimentos não contaminados devem conter teores menores que 0,5 µg/g de mercúrio e cádmio; menor que 50 µg/g de chumbo, cromo, cobre, cobalto e níquel; menor que 100 µg/g de zinco e menor que 1.000 µg/g de manganês.

Não temos ainda no Brasil uma legislação específica que classifica os sedimentos quanto a presença de elementos-traço, entretanto o primeiro passo já foi dado neste sentido. Em julho de 2003, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA apresentou uma Proposta de Resolução que foi aprovada na 3º Reunião da Câmara Técnica de Controle e Qualidade Ambiental, em 28 de agosto de 2003. Esta Proposta de Resolução dispõe sobre as diretrizes gerais para elaboração de estudos ambientais das atividades de dragagem em águas jurisdicionais brasileiras. Nesta, estabeleceu-se valores orientadores nacionais para a classificação do material a ser dragado. Os valores adotados na citada Resolução servirão de referência em nosso trabalho para a análise da qualidade dos sedimentos quanto a presença de elementos-traço. Os valores das concentrações de elementos-traço na referida Proposta de Resolução têm como referência, publicações oficiais canadenses e norte-americanas de acordo com a citação da tabela 8. Este trabalho não tem por objetivo a avaliação do material dragado, mesmo porque teríamos que analisar os sedimentos de fundo e não apenas os sedimentos superficiais, além de outros parâmetros. Entretanto como fator de comparação para a avaliação dos resultados obtidos, podemos nos orientar a partir destes valores.

Tabela 8 - Critérios para avaliação da qualidade do material dragado, segundo a concentração de elementos-traço em µg/g.

Poluentes	Água doce		Água salina / salobra	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Arsênio (As)	5,90 ¹	17,00 ¹	8,20 ²	70,00 ²
Cádmio (Cd)	0,60 ¹	3,50 ¹	1,20 ²	9,60 ²
Chumbo (Pb)	35,00 ¹	91,30 ¹	46,70 ²	218,00 ²
Cobre (Cu)	35,70 ¹	197,00 ¹	34,00 ²	270,00 ²
Cromo (Cr)	37,30 ¹	90,00 ¹	81,00 ²	370,00 ²
Mercúrio (Hg)	0,17 ¹	0,49 ¹	0,15 ²	0,71 ²
Níquel (Ni)	18,00 ³	35,90 ³	20,90 ²	51,60 ²
Zinco (Zn)	123,00 ¹	315,00 ¹	150,00 ²	410,00 ²

¹ <http://www.ec.gc.ca>.

² Long, et al., 1995.

³ FDEP, 1994.

* Na Legislação não há registro para o Selênio.

Na Proposta de Resolução em questão, para efeito de classificação do material a ser dragado, são definidos critérios de qualidade, a partir de dois níveis:

NÍVEL 1: limiar abaixo do qual espera-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

NÍVEL 2: limiar acima do qual espera-se um provável efeito adverso à biota.

Com base nos critérios da proposta, podemos classificar os sedimentos em níveis em função dos teores de elementos-traço encontrados, e assim definir quais são os sedimentos contaminados e não contaminados que poderão provocar ou não provocar efeitos adversos à biota.

Segundo a Resolução, o sedimento poderá ser disposto em águas jurisdicionais brasileiras com concentrações de elementos-traço - exceto mercúrio, cádmio, chumbo ou

arsênio – no máximo entre os NÍVEIS 1 e 2. O sedimento cuja concentração de mercúrio, cádmio, chumbo ou arsênio estiver entre os NÍVEIS 1 e 2, deverá ser submetido a ensaios ecotoxicológicos, dentre outros testes que venham a ser exigido pelo órgão ambiental competente ou propostos pelo empreendedor, de modo a enquadrá-los na Resolução.

Na Tabela 9 encontram-se sumariados os teores dos elementos-traço; As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni, Se e Zn, obtidos na análise realizada por espectrofotometria de absorção atômica para as amostras de sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim. As concentrações dos elementos-traço foram comparadas com os valores presentes na tabela 8. É importante salientar que nos períodos de maré alta as águas do Rio Itajaí-Mirim ficam salobras devido sua proximidade com o mar, porém, os resultados e discussões seguirão os parâmetros de água doce da proposta da Proposta de Resolução do CONAMA.

Não foram realizados estudos específicos do pH, ação bacteriana e trocas ambientais para avaliar possíveis causas de contaminação dos sedimentos, porém deverão ser levados em conta esses fatores em futuros estudos como forma de encontrar as possíveis causas para a concentração e acúmulo dos elementos-traço nas amostras de sedimentos superficiais analisadas.

A comparação dos resultados da tabela 9 com a tabela 8 nos permite classificar os sedimentos em dois níveis de acordo com a tabela 10.

O selênio não aparece na tabela porque seus níveis de concentração não estão definidos nas publicações oficiais canadenses e norte-americanas citadas.

Tabela 9 - Teores de elementos-traço encontrados nas amostras de sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim. Os valores são expressos em µg/g de sedimento seco.

AMOSTRA	Concentração de elementos-traço (µg/g)								
	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Hg	Ni	Se	Zn
01	0,335	0,357	9,509	30,137	14,243	0,209	19,442	0,288	99,776
02	0,269	0,300	21,752	64,490	13,289	0,252	20,208	0,294	136,371
03	0,246	0,176	9,619	36,519	14,402	0,176	17,639	0,263	90,447
04	0,550	0,283	18,516	48,065	18,510	0,311	22,544	0,477	119,011
05	0,317	0,341	8,070	32,327	12,381	0,179	19,807	0,294	90,158
06	0,545	0,096	9,655	28,205	13,546	0,185	24,373	0,556	155,140
07	0,416	0,112	7,421	31,163	12,268	0,136	36,463	0,248	92,401
08	0,490	0,257	12,871	48,680	14,723	0,286	20,969	0,373	124,431
09	0,487	0,500	10,209	31,041	13,161	0,190	20,413	0,371	84,891
10	0,387	0,190	8,224	28,503	11,081	0,158	23,654	0,261	84,394
11	0,338	0,079	7,244	25,905	10,485	0,162	20,522	0,278	76,742
12	0,658	-	10,010	29,925	14,135	0,164	24,444	0,317	119,089
13	0,182	-	7,910	26,461	9,474	0,125	21,666	0,138	85,046
14	0,217	0,400	8,212	29,449	16,542	0,148	26,748	0,232	84,587
15	0,294	-	9,320	28,951	11,960	0,181	26,527	0,292	77,362
16	0,265	0,496	10,013	27,299	11,518	0,137	22,984	0,286	74,478
17	0,230	0,016	8,480	23,200	12,287	0,179	21,433	0,243	70,628
18	0,282	0,184	8,650	27,752	13,808	0,168	26,638	0,248	79,652
19	0,284	0,268	8,477	27,170	12,531	0,177	23,737	0,229	85,196
20	0,300	-	8,646	25,851	16,147	0,188	22,552	0,251	104,683

Tabela 10 - Comparação dos valores encontrados nas amostras (Tabela 9) com base na Proposta de Resolução do CONAMA (Tabela 8).

Amostras	Elementos-traço							
	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Hg	Ni	Zn
01	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
02	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Amarelo	Amarelo	Amarelo
03	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Amarelo	Verde	Verde
04	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
05	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
06	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Amarelo
07	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Vermelho	Verde
08	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde	Amarelo	Amarelo	Amarelo
09	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
10	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
11	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
12	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
13	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
14	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
15	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
16	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
17	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
18	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Verde
19	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde
20	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde	Amarelo	Amarelo	Verde

Abaixo do nível 1: sedimento com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.
 Entre os níveis 1 e 2
 Acima do nível 2 : sedimento com provável efeito adverso à biota.

Embora tenhamos observado uma reprodutibilidade não muito boa para alguns elementos-traço, é possível comparar os resultados encontrados com os previstos na Proposta de Resolução do CONAMA citada de modo que, os valores encontrados para os elementos-traço As, Cd, Pb e Cr não apresentam problemas de contaminação, porém foram identificados. A presença destas espécies mesmo em concentrações menores é preocupante, pois se torna necessário verificar quais as possíveis fontes de entrada destas espécies uma vez que em sedimentos superficiais, a história de entrada destes é recente além do que, tendem a passar

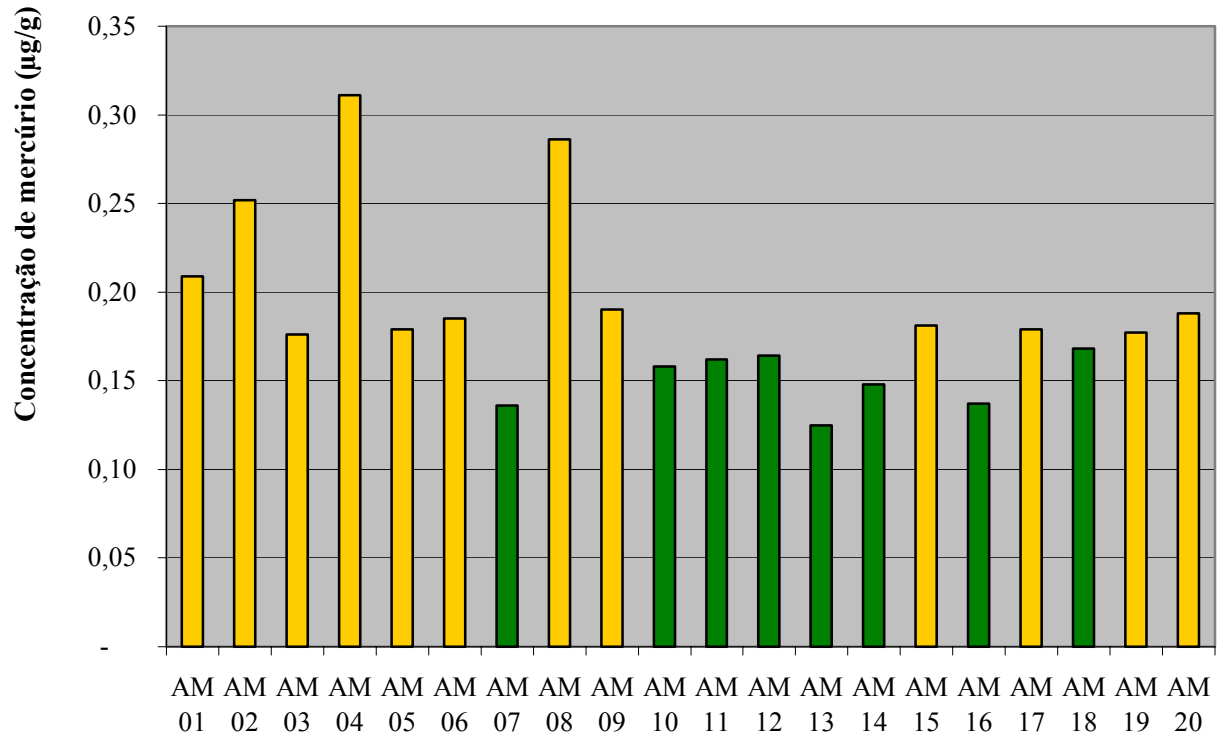
para a coluna d'água contaminando-a. Os elementos-traço Cu, Hg, Ni e Zn aparecem entre os níveis 1 e 2 indicando que poderão vir a causar problemas de contaminação se não forem identificadas as fontes de entrada neste corpo d'água.

4.3.1 Mercúrio

As maiores concentrações de mercúrio foram verificadas nas amostras (01, 02, 03, 04, 05, 06, 08, 09, 15, 17, 19, 20) como podemos observar na Figura 4. De acordo com a Proposta de Resolução do CONAMA, o mercúrio correspondente a estas amostras de sedimentos superficiais, estão em princípio entre os níveis 1 ou 2. Esta classificação não é definitiva pois segundo esta mesma Resolução são necessários ensaios ecotoxicológicos dentre outros testes que venham a serem exigidos pelo órgão ambiental competente de modo a enquadrá-lo nos níveis 1 e 2. As amostras 09, 15 e 17, foram coletadas na área rural e as demais na área urbana.

O Mercúrio depositado na terra e água é em parte revolatilizado na atmosfera, esta emissão, deposição e revolatilização criam dificuldades na localização do movimento do mercúrio e suas fontes (ATSDR 2002 *apud* EPA 1996b). Apesar de sua alta densidade, mercúrio líquido tem uma elevada pressão de vapor. Atividades que envolvam o manuseio e transporte desta substância, automaticamente implicam numa perda para o ambiente (WHO, 1991; Queiroz, 1995). Isto significa dizer que as fontes de mercúrio podem estar em qualquer parte, mesmo em locais muito distantes, especialmente. As inundações e enchentes são freqüentes no Vale do Itajaí cuja conseqüência é o transporte de água e sedimentos contaminados para a Foz do Rio Itajaí-Açu. O Rio Itajaí-Mirim é um afluente do Rio Itajaí-

Açu e parte das concentrações de mercúrio verificadas podem estar associadas ao transporte de sedimentos contaminados do Rio Itajaí-Açu para o Itajaí-Mirim e as fontes distantes.



AM -Amostra de sedimento

- Sedimentos que necessitam de ensaios ecotoxicológicos para enquadrá-los nos níveis 1 e 2
- Sedimentos com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota por mercúrio

Gráfico 1 - Concentração de mercúrio nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

Aproximadamente 80% das fontes antrópicas de mercúrio são emissões de mercúrio elementar do ar, principalmente da combustão de combustíveis fósseis, mineração, fundição e incineração de resíduos sólidos. Outros 15% das emissões antrópicas ocorrem por aplicação direta de fertilizantes e fungicidas e resíduos sólidos municipais (por exemplo, baterias, lâmpadas e termômetros) na terra e na produção de cimento (ATSDR 2002).

No passado, a mineração do ouro foi uma atividade muito comum no Rio Itajaí-Açu, especialmente no vizinho município de Ilhota. Há informações por parte de moradores locais que esta atividade continua sendo praticada no município por um pequeno número de trabalhadores como alternativa de complemento da renda familiar. Neste processo, pode ter sido utilizado o mercúrio visando criar um amalgama com o ouro com o objetivo de extrair o ouro de minérios. A amalgamação também ocorre em lojas de venda de ouro, onde o metal é comprado dos garimpeiros.

A atividade agrícola é relativamente significativa na região e as aplicações diretas de fertilizantes e fungicidas pode ser uma das possíveis fontes de emissão do metal

De acordo com USPHS 1997 e WHO 1992, na atmosfera o mercúrio elementar é a forma mais comum e, como vapor, é responsável pela propagação global. Em um grau muito menor, o mercúrio pode estar associado ao material particulado, que é removido por deposição seca ou úmida.

Os combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, tendem a ser uma das causas mais significativas de contaminação ambiental, principalmente do ar, que, posteriormente, leva à contaminação de outros meios como o solo e a água (QUEIROZ, 1995).

Regiões distantes como o sul do estado onde ocorre a extração do carvão e estados vizinhos que contam com a presença de indústrias petroquímicas, podem ser fontes potenciais de emissão de mercúrio. Devido a sua grande mobilidade o mercúrio pode migrar dessas regiões, para a região da área de amostragem.

O lixo urbano contém Hg proveniente de várias fontes, que contamina o composto orgânico, produto da reciclagem da parte orgânica do lixo, e o chorume, líquido gerado no lixo e que é lançado em corpos receptores (rios) ou penetra no solo alcançando águas subterrâneas (TEVES, 2001). As maiores concentrações de mercúrio foram encontrados em

sedimentos da área urbana, onde ocorre com mais frequência a prática do lançamento de resíduos doméstico a céu aberto.

O mercúrio se deposita no sedimento dos oceanos na forma de sulfeto mercúrico, altamente insolúvel (WHO, 1991). Partículas desses sedimentos podem ser transportadas para o Rio Itajaí-Mirim durante a maré cheia que em termos de contaminação, pode ser significativa após várias décadas.

Outras fontes potenciais de emissão incluem operações de fundição de cobre e zinco, aplicações de pintura (ATSDR *apud* EPA, 1987f), energia geotérmica de fábricas (BALDI 1997), fornos crematórios (ATSDR, 2002; WHO, 1992), e incineração de resíduos agrícolas (ATSDR, 2002). Algumas dessas atividades também estão presentes na região do Vale do Itajaí e norte do Estado.

Os sedimentos de rios poluídos com mercúrio são perigosos porque o mercúrio confinado pode permanecer ativo para a metilação por cerca de 100 anos, mesmo quando a fonte de poluição é eliminada. A persistência do metilmercúrio nos peixes é relativamente alta porque ele é metabolizado muito lentamente. A meia-vida do metilmercúrio em peixes ocorre em função da espécie, variando geralmente de um a três anos. A forte ligação do metilmercúrio com o peixe não é destruída pelo cozimento ou fritura. (QUEIROZ, 1995).

4.3.2 Níquel

As maiores concentrações de níquel foram registradas nas amostras 07, 12, 14, 15 e 18 respectivamente (Gráfico 2). As amostras 12, 14 15 e são da zona rural enquanto que as amostras 07 e 18 são da zona urbana.

Segundo a Proposta de Resolução do CONAMA, exceto a amostra 03 e 07, todas as amostras dos sedimentos superficiais estudadas se enquadram entre os níveis 1 e 2. A amostra 03 pode ser enquadrada abaixo do nível 1 enquanto a amostra 07 se enquadra acima do nível 2 devido a concentração de níquel ter sido superior a 35,9 µg/g. Em função da concentração do níquel encontrada na amostra 07, espera-se um provável efeito adverso à biota do sedimento correspondente. Os sedimentos superficiais correspondentes às demais amostras, enquadradas no nível 1 ou entre os níveis 1 e 2, de acordo com a Resolução, poderão ser dispostos em águas jurisdicionais brasileiras uma vez que se espera que estes possam estar pouco contaminadas por níquel e conseqüentemente com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

Fertilizantes, fungicidas e pesticidas são citados como fontes de níquel em solos altamente cultivados (MCMURTRY et al., 1995). O uso desses produtos nas atividades agrícolas de Itajaí e região pode ser uma das possíveis fontes níquel na zona rural.

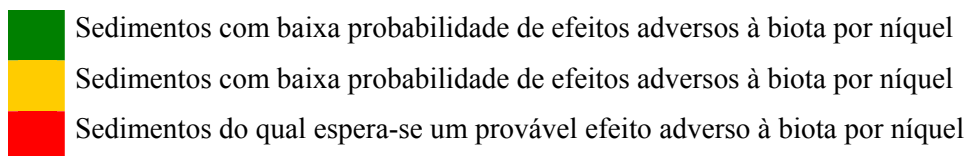
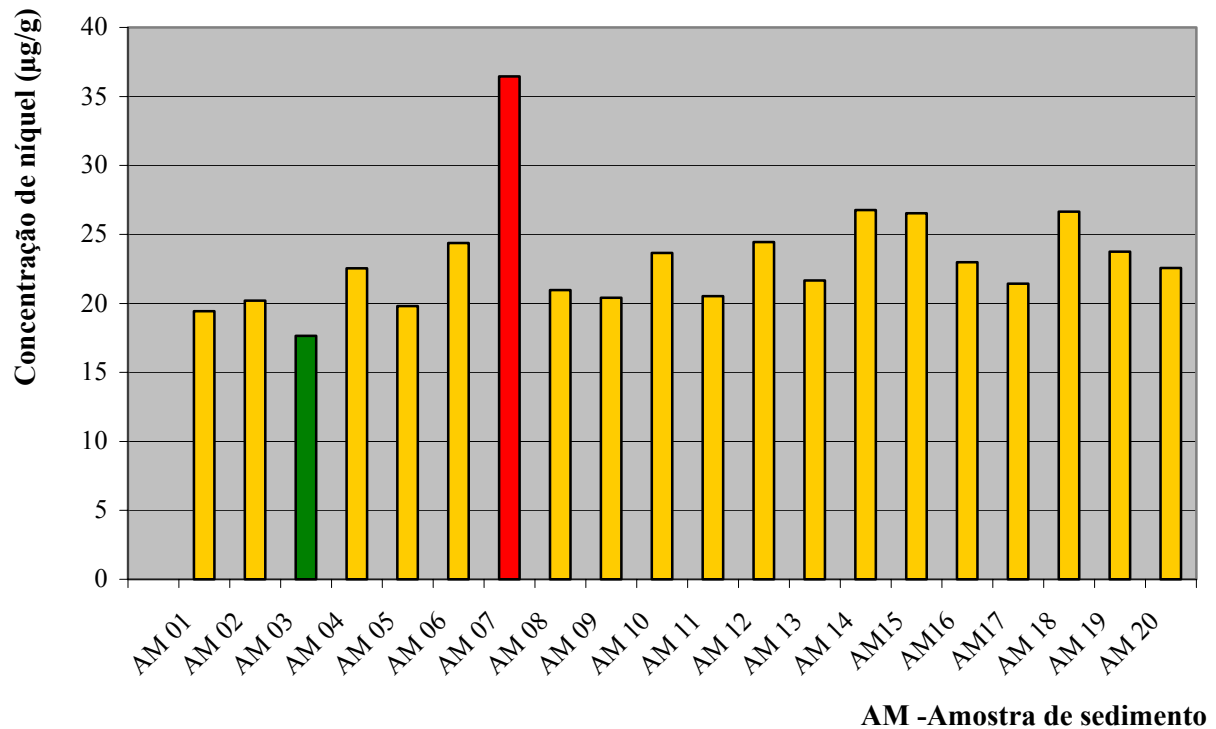


Gráfico 2 - Concentração de níquel nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

Os aerossóis produzidos constantemente pela superfície oceânica são uma das principais fontes naturais de níquel (BARRIE, 1981). Devemos lembrar a grande proximidade do Rio Itajaí-Mirim com o Oceano Atlântico e a influência da água do mar no Rio Itajaí-Mirim no período de maré cheia. O mar como fonte natural de emissão de níquel pode estar contribuindo nas concentrações de níquel encontradas.

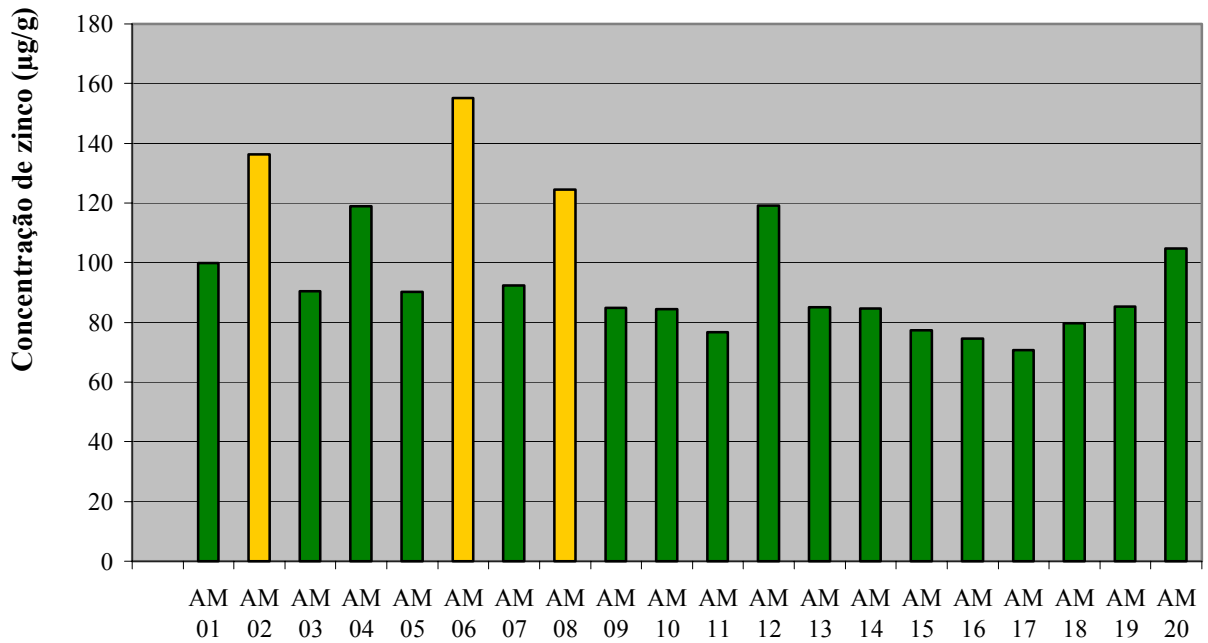
Hertel et. al., (1991) cita como fontes primárias de emissões de níquel no ar a combustão do carvão e óleo para a geração do calor ou energia, a incineração de resíduos, galvanização e manufatura do cimento. Como já foi citado anteriormente, essas atividades estão ou estiveram presentes na região em estudo.

O rio está muito assoreado e totalmente coberto por aguapés no local onde foi feita a coleta da amostra 07. A presença dos aguapés e o assoreamento rio são fatores que determinam o represamento das águas do Rio Itajaí-Mirim neste ponto. O local que fica sob a ponte da BR 101 e sofre influência do acúmulo de sedimentos no período de maré cheia em consequência do transporte desses sedimentos do Rio Itajaí-Açu para o Rio Itajaí-Mirim.

A grande variação nas concentrações ambientais de níquel reflete a influência de emissões de fontes distantes, transportadas por meio de processos meteorológicos (BARRIE, 1981). Isto pode indicar a presença de fontes de regiões distantes que podem adicionalmente estar contribuindo nos níveis de níquel registrados. O fato de duas amostras que representam sedimentos da área urbana terem apresentado duas das maiores concentrações, pode estar relacionada a todas estas explicações somada ao fato de que o transporte de sedimentos pouco contaminado pode estar contribuindo para que determinadas áreas apresentem os níveis de níquel registrado mesmo estando distante ou relativamente distante de possíveis fontes de emissão.

4.3.3 Zinco

As maiores concentrações de zinco foram verificadas nas amostras 02, 06 e 08 situadas na área urbana (Gráfico 3). Essas amostras representam sedimentos superficiais que podem ser enquadrados entre os níveis 1 e 2. As demais amostras de sedimentos superficiais apresentaram concentrações abaixo de $123 \mu\text{g/g}$, o que nos permite enquadrar os sedimentos correspondentes no nível 1. De acordo com a Proposta de Resolução do CONAMA, todos os sedimentos poderão ser dispostos em águas jurisdicionais brasileiras, porque se espera baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.



AM -Amostra de sedimento

- Sedimentos com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota por níquel
- Sedimentos com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota por níquel

Gráfico 3 - Concentração de zinco nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

Segundo Salomons e Forstner (1984); Bryan e Langston (1992); Palanques (1994), Palanques et al. (1995) as amostras 02, 04, 06, 08, 12 e 20, podem ser consideradas contaminadas por zinco por terem apresentado concentração superior a 100 µg/g. A contaminação de zinco tende a ser limitada a áreas próximas da fonte de emissão (ATSDR 2002). O zinco é um componente importante do bronze, latão, outras ligas, borracha, e pinturas.

O fato das maiores concentrações terem sido verificadas na área urbana pode estar associado ao descarte desses materiais que são importantes fontes antrópicas. Além disso, é necessário considerar que parte das tubulações, usadas no sistema de distribuição de água em Itajaí são antigas. Essas tubulações contêm zinco, como também outros metais. Reações com

materiais do sistema de distribuição produzem com muita frequência na água, concentrações de zinco muito mais altas que os produzidos na forma original (ATSDR, 2002).

As tubulações e resíduos depositados em locais próximo do Rio Itajaí-Mirim podem gerar compostos de zinco que por meio de processos como erosão e lixiviação, que podem ser conduzidos ao rio. Fatores físico-químicos como pH, ação bacteriana e trocas catiônicas poderão levar a formação de compostos que podem se acumular em sedimentos ou se dissolverem na água. Os elementos-traço podem entrar na água como produtos de corrosão ou simplesmente pela dissolução de pequenas quantidades de elementos-traço que entram em contato com a água (ATSDR, 2002).

4.3.4 Cobre

As maiores concentrações de cobre foram encontradas nas amostras 02, 03, 04 e 08, todas situadas na área urbana (Gráfico 4) e de acordo com Proposta de Resolução do CONAMA, os sedimentos superficiais correspondentes a estas amostras podem ser enquadrados entre os níveis 1 e 2. Os demais sedimentos podem ser enquadrados no nível 1 por terem apresentado concentração de cobre inferior a 35,7 µg/g. Segundo essa mesma Proposta de Resolução do CONAMA todos os sedimentos superficiais poderão ser dispostos em águas jurisdicionais brasileiras, porque se esperam baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

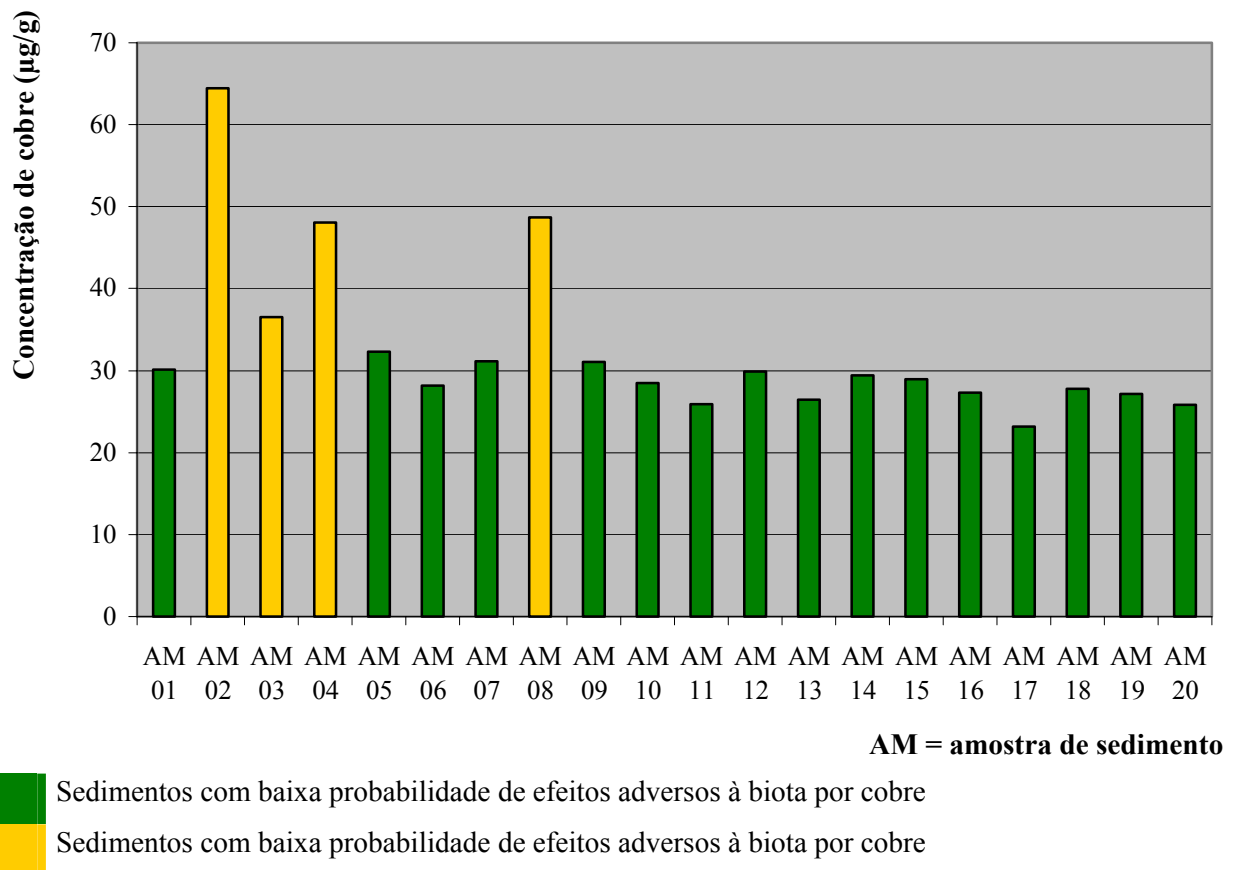


Gráfico 4 - Concentração de cobre nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

No sedimento, o cobre geralmente está associado à matéria mineral ou firmemente preso ao material orgânico (ATSDR, 2002). As amostras 03, 04 e 08 apresentaram três dos mais altos teores de matéria orgânica.

Sendo o cobre um componente da crosta da terra, a fonte natural primária de cobre é a poeira carregada pelo vento marinho (ATSDR *apud* DAVIES E BENNETT, 1985). Considerando que as áreas de amostragem estão localizadas próximas ao Oceano Atlântico o vento marinho pode ser um importante fator de transporte do metal de um local para outro, mesmo de regiões distantes.

Segundo ATSDR (*apud* PERWACK et al. 1980), a produção e o beneficiamento da madeira é uma das principais fontes de emissão antrópica de cobre. Nas décadas de 50, 60 e

70 a cidade de Itajaí foi transformada em um grande entreposto madeireiro e a madeira beneficiada ocupava a principal pauta das exportações do produto através do porto de Itajaí. Filiais das principais indústrias madeireiras catarinenses se instalaram no município e a madeira passou a ocupar o primeiro lugar de destaque na economia local. A grande maioria do cobre emitido nessas décadas, provavelmente está associado a sedimentos de fundo. Devemos lembrar que o Rio Itajaí-Mirim é um sistema muito dinâmico que sofre influência do Oceano Atlântico e Rio Itajaí-Açu e por consequência das marés altas. As inundações e enchentes são outros dois importantes fatores a serem considerados. Parte dos sedimentos de fundo podem ser redistribuídos na superfície por influência do movimento das marés, inundações ou enchentes contribuindo com o aumento da concentração de cobre nos sedimentos superficiais.

As áreas das amostras contaminadas por cobre estão localizadas relativamente próximas uma da outra. A área da amostra 08, que hoje é um parque, foi durante mais de uma década um depósito de lixo a céu aberto onde foram possivelmente depositados resíduos de materiais a base de cobre.

A combustão de óleo e gasolina constitui outra importante fonte de emissão antrópica de cobre (ATSDR *apud* PERWACK et al., 1980). Se levarmos em conta que as áreas contaminadas por cobre apresentam um grande fluxo de veículos e um alto grau de industrialização aliado a um consequente uso de combustível em larga escala, podemos supor que este parâmetro pode ser uma das fontes de contribuição para emissão de cobre.

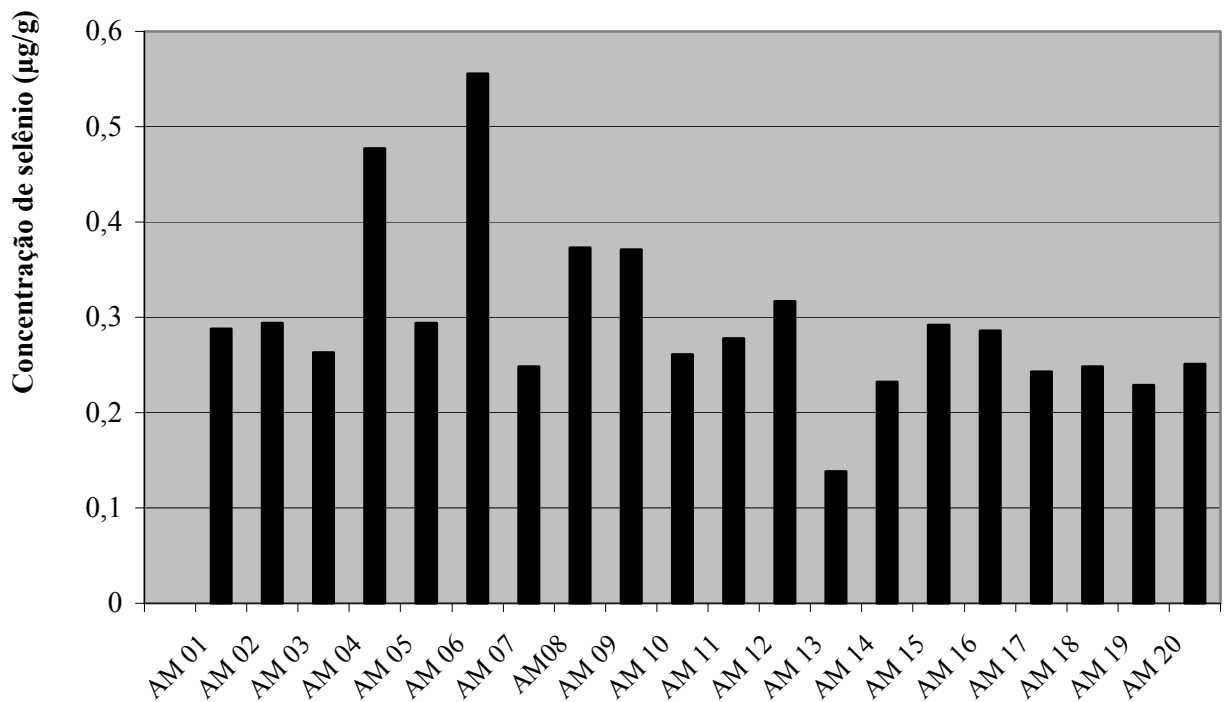
Deterioração de vegetais, incêndios de floresta e spray marinho são fontes naturais de emissão de cobre (ATSDR *apud* DAVIES E BENNETT, 1985). Considerando a localização das áreas de amostragem próximas ao oceano atlântico, parte da concentração de cobre encontrada pode estar relacionada ao spray marinho. O abate de florestas, incêndios acidentais

o causados pelo homem e a deterioração de vegetais são fatores que podem estar contribuindo para o aumento da concentração de cobre. Devemos ressaltar que o cobre emitido em um local pode ser transportado pelo vento. Na vizinha cidade de Brusque estão localizadas algumas indústrias metalúrgicas e na cidade de Itajaí encontramos os maiores estaleiros do estado de barcos e navios. A presença dessas atividades industriais na região pode se constituir em importantes fontes de emissão de cobre, pois, segundo ATSDR (*apud* PERWACK et al., 1980) as aplicações industriais se constituem em importantes fontes de emissão antrópica do metal. É importante salientar que o Rio Itajaí-Mirim é um meio natural de ligação entre os dois municípios, Itajaí e Brusque. Através do transporte de sedimentos e da própria água do rio o metal pode ser conduzido do município de Brusque a Itajaí.

4.3.5 Selênio

As maiores concentrações de selênio foram verificadas nas amostras 06, 04, 08 e 09 respectivamente (Gráfico 5). Exceto a amostra 09, todas as demais representam sedimentos localizados na área urbana. Não foram encontrados padrões de referência para o selênio que permitam fazer uma classificação dos sedimentos.

Já foi mencionado anteriormente o uso do carvão na região em atividades industriais. O seu uso constitui a principal fonte artificial de selênio no ambiente (ATSDR, 2002).



AM = amostra de sedimento

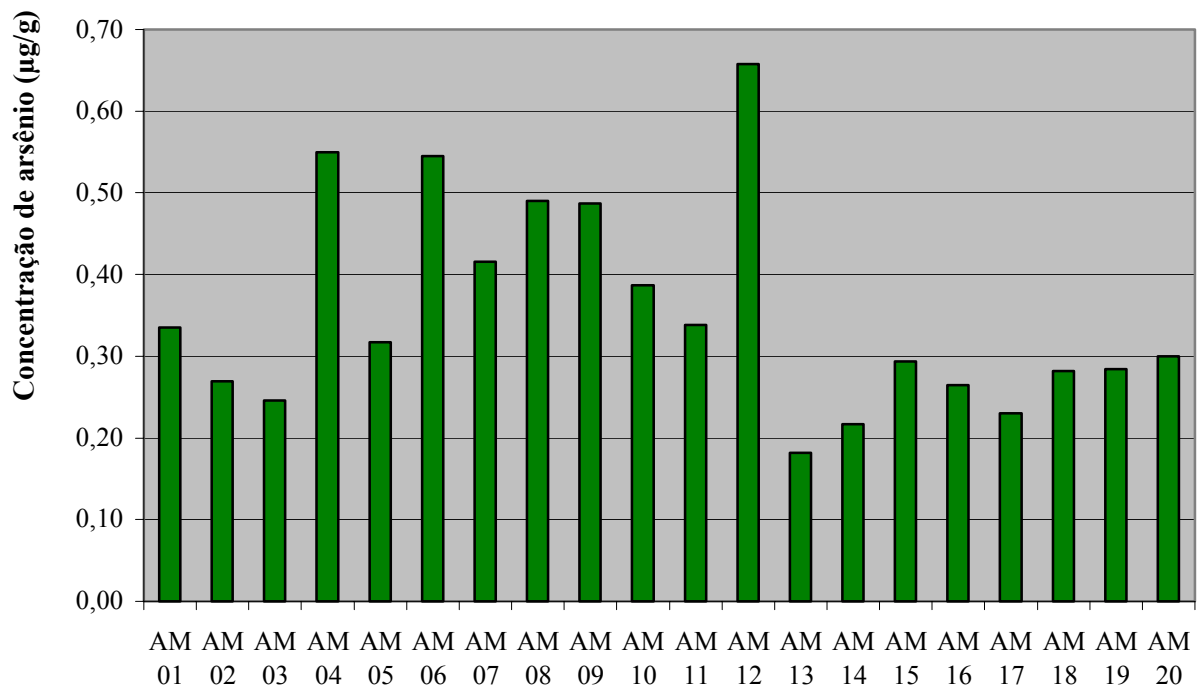
Gráfico 5 - Concentração de selênio nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

Dispositivos fotográficos, plásticos, pinturas, xampus anticaspas, vitamina, suplementos minerais, fungicidas, e certos tipos de copos possuem selênio ou suas combinações. O selênio também é usado no preparo de drogas e como um alimento nutricional para aves e gados (ATSDR, 2002). Atividades industriais e comerciais ligadas à produção e comércio desses produtos estão muito presentes na região de Itajaí. O uso do Rio Itajaí-Mirim como depósito de resíduos e efluentes domésticos por parte da população, inclui o descarte desses produtos que são fontes de emissão de selênio. O motivo de ter sido encontrado as maiores concentrações na área rural, pode estar associado ao uso de fungicidas contendo selênio somado ao fato dessas áreas estarem localizadas muito próximas o município de Brusque que possui intensa atividade industrial.

4.3.6 Arsênio

Todas as amostras (Gráfico 6) apresentaram concentrações baixas de arsênio e de acordo com a Proposta de Resolução do CONAMA os sedimentos superficiais correspondentes a estas amostras podem ser enquadrados no nível 1, ou seja, são esperadas baixas probabilidades de efeitos adversos à biota quando os mesmos serem dispostos em águas jurisdicionais brasileiras.

As maiores concentrações de arsênio estão situadas em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim enquanto que as menores concentrações estão em sedimentos superficiais do canal retificador do Rio Itajaí-Mirim. Ao contrário do canal retificador, o fluxo de água é muito pequeno no Rio Itajaí-Mirim o que permite a existência de sistemas anóxicos de sedimento-água. Segundo Léonard (1991), o arsênio tem aparentemente grande mobilidade em sistemas anóxicos de sedimento-água. O aparecimento em um local específico das altas concentrações de arsênio é pouco provável devido a sua mobilidade. Isto é positivo, mas o ponto negativo é que a poluição por arsênio se espalha facilmente (LENNTECH, 2003).



AM = amostra de sedimento


 Sedimentos com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota por arsênio

Gráfico 6 - Concentração de arsênio nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

Um outro fato que nos permite ter uma melhor interpretação das concentrações encontradas em sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim da zona rural está associado ao seu uso na agricultura. São conhecidos usos de compostos arsênicos na agricultura, através de pesticidas e herbicidas (BETTENCOURT, 1990).

4.3.7 Cádmi

Todas as amostras (Gráfico 7) apresentaram concentrações cádmio abaixo de 0,6 µg/g. Segundo Proposta de Resolução do CONAMA os sedimentos superficiais correspondentes a estas amostras podem ser enquadrados no nível 1, ou seja, são esperadas baixas probabilidades de efeitos adversos à biota.

Salomons e Forstner (1984); Bryan e Langston (1992); Palanques (1994); Palanques et al. (1995), consideram contaminados os sedimentos com concentração de cádmio igual ou maior que 0,5 $\mu\text{g/g}$. Segundo este critério apenas a amostra 09 está contaminada por cádmio por ter apresentado concentração igual a 0,5 $\mu\text{g/g}$.

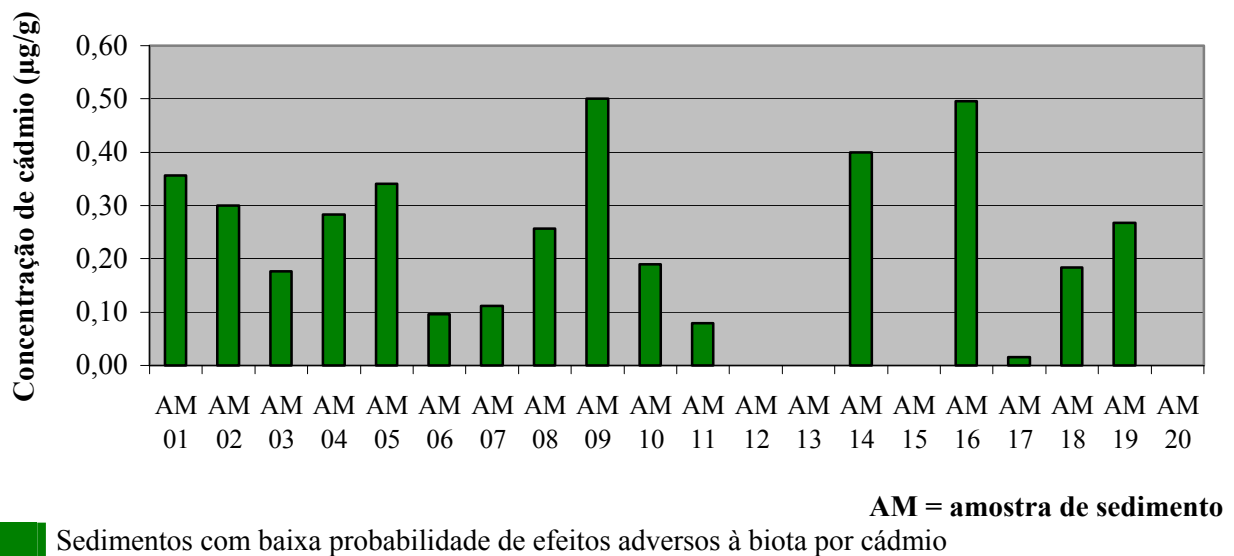


Gráfico 7 - Concentração de cádmio nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em $\mu\text{g/g}$.

Atividades humanas como mineração, disposição de produtos metálicos contendo cádmio, aplicação de fertilizante fosfatado ou lama de esgoto, queima de carvão e óleo em caldeira, pigmento de fábricas industriais e incineradores são considerados as principais fontes de emissão de cádmio (ELINDER e JARUP, 1996). Em maior ou menor grau todas essas atividades estão presentes na região, especialmente nos municípios de Itajaí e Brusque, contribuindo em maior ou menor escala para a emissão do metal.

O cádmio é mais móvel em ambientes aquáticos do que a maioria dos outros elementos-traço (USPHS, 1997). Estudos indicam que as concentrações de cádmio em sedimentos são mais altas que na água (CALLAHAN et al., 1979). Na forma livre (iônico) o

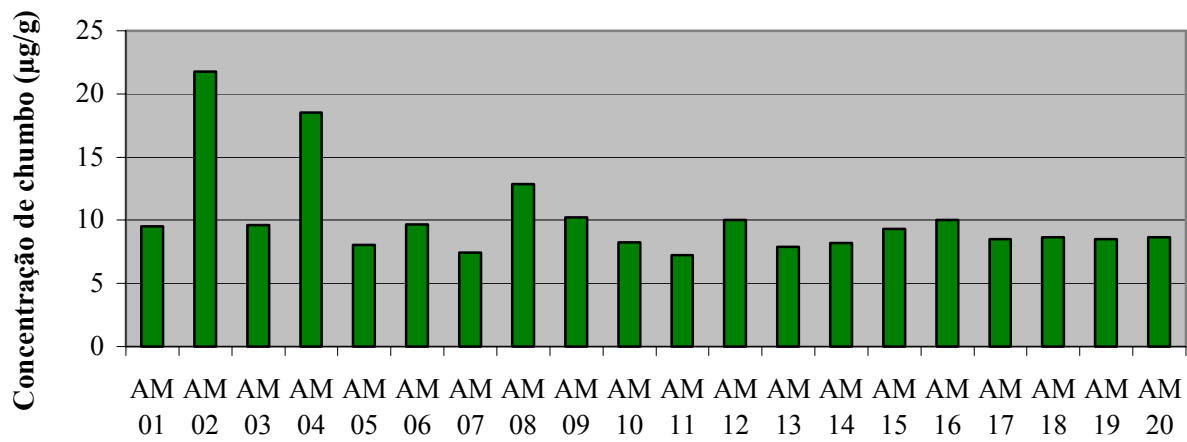
cádmio parece ser tóxico e se torna muito mais predominante em baixa salinidade (ATSDR *apud* SPRAGUE, 1986). É importante lembrar mais uma vez que o sistema em estudo sofre grande influência das marés apresentando no período de maré alta significativo teor de salinidade. No período de estiagens prolongadas, as águas do Rio Itajaí-Mirim apresentam alto teor de salinidade a exemplo do que ocorreu no ano de 2003 comprometendo o abastecimento de água doméstica.

As atividades antrópicas existentes na região relacionadas à emissão de cádmio, podem não ser suficientes para uma grande emissão do metal. A grande mobilidade do cádmio possivelmente dificulta a sua localização em altas concentrações. A associação desses dois fatores podem estar influenciando nas baixas concentrações de cádmio no Rio Itajaí-Mirim.

Porém, segundo Bryan e Langston (1992), devemos observar a toxicidade do cádmio para concentrações baixas em sedimentos, já que foi constatado na Baía de São Francisco a diminuição das populações de certas espécies de moluscos, na medida em que as concentrações de cádmio aumentaram de 0,1 a 0,4 $\mu\text{g/g}$.

4.3.8 Chumbo

A maior concentração de chumbo foi verificada na amostra 02 com uma concentração de 21,75 $\mu\text{g/g}$. As concentrações de chumbo foram baixas em todas as amostras (Gráfico 8) de sedimentos superficiais. De acordo com a Proposta de Resolução do CONAMA todos os sedimentos podem ser enquadrados no nível 1. Dos referidos sedimentos superficiais são esperadas baixas probabilidades de efeitos adversos à biota.



AM = amostra de sedimento

 Sedimentos com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota por chumbo

Gráfico 8 - Concentração de chumbo nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

Formas orgânicas tóxicas de chumbo estão também presentes no meio ambiente, a partir de fontes diretas (fabricação, transporte e armazenamento de gasolina com chumbo e as conseqüentes emissões de exaustão de carro) além da possível metilação química/biológica de chumbo inorgânico em sedimentos anaeróbicos (SADIQ, 1992). Durante algumas décadas o Bairro Cordeiros foi berço de um grande terminal de combustíveis, onde ocorreram vários acidentes envolvendo o vazamento de combustíveis. Mesmo considerando proibição do uso do chumbo na gasolina a alguns anos, devemos considerar a possível associação do chumbo com sedimentos de fundo e a sua remobilização para a superfície em conseqüência do grande dinamismo do rio.

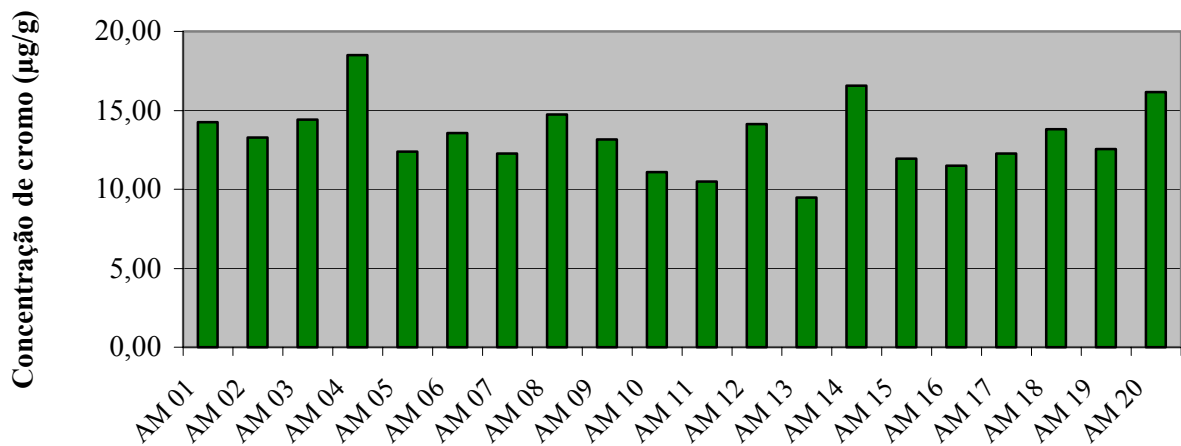
Os compostos inorgânicos do Pb estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo tintas, plásticos, baterias, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas (OLIVEIRA, 2002). Resíduos desses produtos são freqüentemente descartados na área urbana do Rio Itajaí-Mirim onde foram registradas as maiores concentrações de chumbo. Nas proximidades e até mesmo nas margens do Rio Itajaí-Mirim são encontradas pequenas empresas que desenvolvem atividades como estamperia e

pinturas de automóveis. Na área urbana encontramos naturalmente os maiores fluxos de caminhões e automóveis que durante anos emitiram quantidades consideráveis de chumbo para a atmosfera.

Mesmo com todo este panorama favorável a uma razoável contaminação por chumbo, as análises das amostras dos sedimentos superficiais revelaram baixa concentração do metal. Considerando que sua solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade são baixas (OLIVEIRA, 2002), isto explica em parte as baixas concentrações encontradas. É possível que haja uma concentração maior de chumbo nas proximidades das principais fontes emissoras ou que parte do mesmo tenha sofrido o processo de lixiviação ou estejam mais associados a sedimentos de fundo.

4.3.9 Cromo

A amostra 04 apresentou a maior concentração de cromo. De acordo com a Proposta de Resolução do CONAMA todos as amostras dos sedimentos superficiais podem ser enquadrados no nível 1 (Gráfico 9). Desses sedimentos são esperadas baixas probabilidades de efeitos adversos à biota.



AM = amostra de sedimento


 Sedimentos com baixa probabilidade de efeitos adversos à biota por cromo

Gráfico 9 - Concentração de cromo nas amostras de sedimento de superfície. Valores expressos em µg/g.

As mais significantes fontes antrópicas de cromo em águas superficiais e subterrâneas são as águas usadas na galvanização, curtimento de couro e fabricação têxtil. Além disso, deposição de cromo aerotransportado é também uma significante fonte não pontual de cromo em água superficial (ATSDR *apud* FISHBEIN, 1981). Outras fontes de baixo potencial de emissão são as fábricas produtoras de cimento (cimento contém cromo), trituração de forros de amiantos que contêm cromo, incineração do lixo municipal e lama de esgoto, e emissão de conversores catalíticos de automóvel a base de cromo. Emissões de torres de refrigeração que usam cromato como inibidores ferruginosos também são fontes atmosféricas de cromo (ATSDR *apud* EPA, 1984b; FISHBEIN, 1981).

O Cr^{6+} eventualmente será convertido em Cr^{3+} , por meio de espécies redutoras. Em ambientes aquáticos, o Cr^{6+} está presente predominantemente em forma solúvel que apresenta certa mobilidade (USPHS, 1997; KIMBROUGH et al., 1999) enquanto que o Cr^{3+} , não migra significativamente em sistemas naturais. Ao contrário, ele é rapidamente precipitado e adsorvido a partículas suspensas e sedimentos de fundo (RICHARD e BOURG, 1991).

Das fontes citadas acima merece destaque em nossa região a fabricação têxtil, galvanização, conversores catalíticos de automóvel e a produção de cimento. Levando-se em conta a baixa mobilidade do cromo em ambientes aquáticos espera-se que as maiores concentrações do metal possam ser estar próximas das fontes emissoras.

4.4 GRANULOMETRIA

Os resultados obtidos na determinação da granulometria dos sedimentos de superfície coletados estão apresentados na Tabela 11.

As frações granulométricas mais importantes nas discussões sobre a contaminação dos sedimentos pelos elementos-traço são a argila e silte. Essas partículas, de menor tamanho, apresentam maior potencial de adsorção de elementos-traço. Solos erodidos e transportados da bacia de drenagem para dentro dos corpos d'água são importantes, porque são vetores de partículas que reagem com os contaminantes existentes sendo transportados para o meio aquático (ESTEVES, 1988). Segundo Förstner e Solomons (1984), os elementos-traço associam-se preferencialmente às frações finas dos sedimentos (argila e silte). Lemes et al, (2003) também afirmam que a fração correspondente ao material mais fino do sedimento de fundo, silte e argila, apresenta maior quantidade de elementos-traço que em outras frações granulométricas maiores, mostrando grande interação na superfície do mesmo. As amostras 03, 10, 13 e 20 (Gráfico 10) apresentaram o maior percentual de partículas finas (< 0,063 mm). O raciocínio aplicado aos sedimentos de fundo no que se refere ao tamanho dos grãos pode ser estendido aos sedimentos superficiais, que é o objeto deste trabalho.

Observa-se porém que as amostras 03, 10, 13 e 20 não apresentaram as maiores concentrações de elementos-traço contrariando as literaturas citadas acima. A área investigada

é um sistema muito complexo, devido às interações constantes com o Rio Itajaí-Açú e o Oceano Atlântico sofrendo constante influências das marés. Essas interações podem estar talvez influenciando nas concentrações encontradas.

As amostras 10 e 13 foram coletadas na zona rural, bairro Itaipava, no chamado “Rio Morto”. A região apresenta como principal característica o plantio de arroz irrigado que requer solo com alto teor de argila. Durante muitos anos, a atividade mineradora de extração de areia foi exaustivamente explorada no “Rio Morto”. Hoje esta atividade está mais concentrada no canal retificador. Os freqüentes processos erosivos, observados nas áreas investigadas e as várias atividades das mineradoras podem estar contribuindo para o aumento do teor de argila nos corpos de água.

Tabela 11 - Valores dos ensaios granulométricos realizados nas amostras de sedimentos de superfície coletadas no Rio Itajaí-Mirim.

Amostra	Granulometria (%)							
	< 65 mesh	65 mesh	100 mesh	115 mesh	150 mesh	170 mesh	200 mesh	250 mesh
01	35,163	25,147	9,195	7,051	2,430	8,168	2,574	9,166
02	56,389	24,789	4,356	4,236	0,944	2,360	0,768	5,420
03	50,879	9,898	5,707	4,145	1,240	7,887	2,207	17,637
04	37,454	19,005	3,149	8,563	3,212	6,213	3,086	15,019
05	46,668	13,454	3,632	6,354	2,837	7,125	3,085	16,582
06	53,362	22,380	8,554	4,613	0,643	3,170	1,966	3,027
07	54,746	14,096	11,338	3,439	1,832	5,264	2,852	4,182
08	65,565	15,699	5,522	2,561	0,366	2,433	1,263	5,147
09	49,278	10,628	4,708	4,281	1,408	5,135	4,676	12,559
10	30,012	20,265	3,305	5,621	4,077	6,414	3,883	18,865
11	67,245	10,410	5,987	2,184	0,931	3,145	2,008	7,075
12	70,941	7,936	6,659	2,995	0,607	3,127	1,775	4,810
13	49,513	6,479	2,820	3,650	1,651	7,267	1,625	27,004
14	52,371	13,931	3,540	8,255	1,518	2,558	0,479	15,728
15	57,220	5,623	15,837	5,709	1,319	4,686	3,905	4,268
16	57,446	7,766	7,088	3,439	0,817	9,646	4,116	7,891
17	47,261	17,024	10,707	3,695	2,081	5,212	4,728	7,633
18	40,759	14,583	20,950	7,900	1,928	3,550	2,770	4,375
19	49,433	5,769	10,324	1,859	0,846	9,521	11,440	7,148
20	45,094	10,235	7,512	5,362	1,132	9,285	2,389	18,315

As amostras 03 e 20 foram coletadas respectivamente no Rio Itajaí-Mirim e canal retificador do Rio Itajaí-Mirim, zona urbana do município. Esses dois pontos sofrem grande influência das marés devido a sua proximidade com o Rio Itajaí-Açú, o que se constitui em importante fator no transporte de sedimentos do Rio Itajaí-Mirim para o Rio Itajaí-Açú e vice-versa. A ocorrência de inundações que atinge especialmente a zona rural é outro importante fator a ser considerado, já que no período chuvoso o material particulado fino pode ser

retirado dos sedimentos e ressuspenso, propiciando uma lavagem do mesmo. As inundações associadas a outros fatores como o plantio de arroz irrigado e ausência quase completa da mata ciliar contribuem de modo significativo com a erosão do solo e o seu depósito no leito do rio.

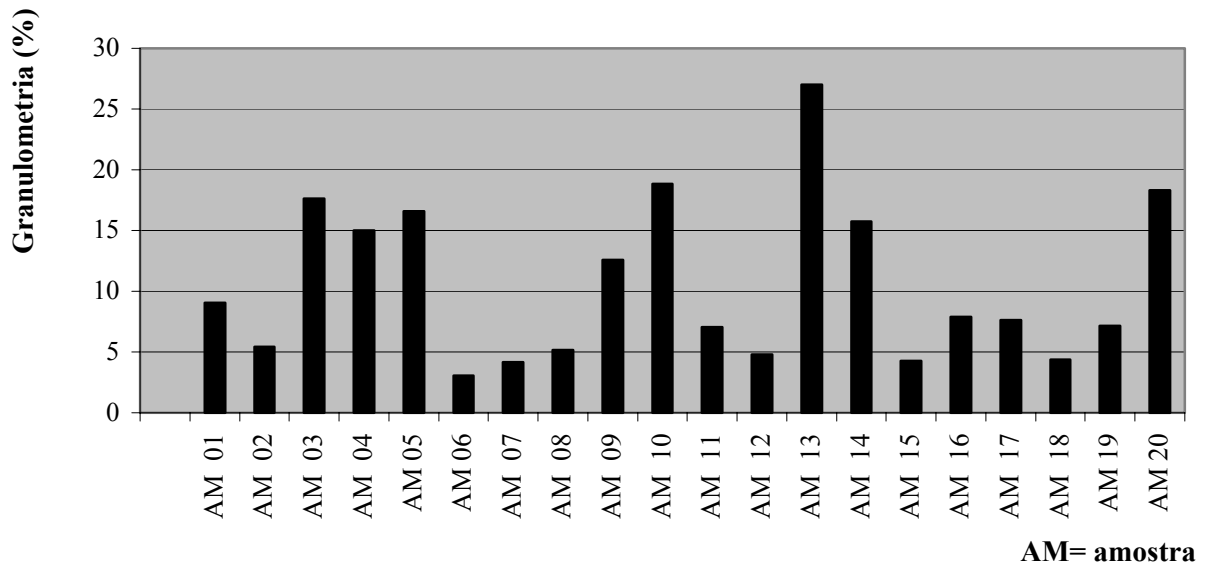


Gráfico 10 - Granulometria das amostras em peneira de 250 mesh (%).

Considerando a atividade extrativista de areia no canal retificador e a dinâmica do rio, existe uma forte tendência no transporte de sedimentos do Rio Itajaí-Mirim para o Rio Itajaí-Açú, e vice-versa. Estes fatores podem ser associados a granulometria das amostras de sedimentos de superfície coletados.

4.5 MATÉRIA ORGÂNICA

Segundo Esteves (1988) os sedimentos são considerados orgânicos quando o teor de matéria orgânica de origem natural está acima de 10%. Quando o teor está abaixo de 10% são

considerados sedimentos inorgânicos ou minerais, com predominância de sílica, argila e compostos como cálcio, ferro, manganês e outros.

A Tabela 12 mostra os resultados encontrados para a matéria orgânica nos sedimentos de superfície em estudo.

A análise da Tabela 12 e do Gráfico 11 permite observar que as amostras dos sedimentos superficiais 03, 04, 05, 06 e 09 apresentaram teores de matéria orgânica acima de 10%, valores que os caracterizam em sedimentos orgânicos. Os menores teores encontrados foram nas amostras 02, 13 e 17 caracterizando os sedimentos superficiais relacionados a estas amostras em inorgânicos.

As amostras dos sedimentos 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17, coletados na área rural, apresentaram características inorgânicas com predominância de sílica, argila. Isto explica em parte, a presença da rizicultura e vários extratores de areia na área. Nas regiões rurais, verifica-se que o canal retificador apresenta menor teor de matéria orgânica do que o “Rio Morto”. Convém lembrar que o canal retificador é responsável pelo transporte de praticamente toda água do Rio Itajaí-Mirim, enquanto que o “Rio Morto” possui uma vazão muito pequena. A grande vazão do canal retificador é um importante fator no transporte de sedimentos e da matéria orgânica. No “Rio Morto” a erosão associada à pequena vazão da água proporciona um maior acúmulo de sedimentos e matéria orgânica.

Tabela 12 - Porcentagem de matéria orgânica (%MOT) nas amostras de sedimentos de superfície coletados no Rio Itajaí-Mirim.

Amostra	Peso da amostra	P₂ (g)	P₃ (g)	%MOT
01	5,026	3,068	2,837	7,529
02	5,014	3,869	3,745	3,194
03	5,018	2,797	2,494	10,855
04	5,023	2,878	2,537	11,823
05	5,027	2,591	2,314	10,701
06	5,009	2,489	2,208	11,277
07	5,008	3,074	2,864	6,831
08	5,002	2,925	2,642	9,671
09	5,026	2,285	1,962	14,145
10	5,059	3,114	2,870	7,831
11	5,005	3,132	2,821	9,936
12	5,004	2,796	2,538	9,228
13	4,995	3,417	3,244	5,074
14	5,008	2,957	2,742	7,283
15	5,020	2,870	2,645	7,842
16	5,018	3,285	3,064	6,738
17	5,041	3,406	3,231	5,134
18	5,026	3,035	2,805	7,587
19	5,029	2,936	2,700	8,046
20	5,037	3,153	2,918	7,445

As amostras das regiões urbanas, de maior densidade populacional, apresentaram os maiores teores de matéria orgânica e a presença de sedimentos caracterizados como orgânicos. Isto pode estar relacionado à entrada de material de origem natural e principalmente antrópica, como efluentes e resíduos de origem doméstica e industrial.

A concentração de elementos-traço em sedimentos depende de vários parâmetros como pH, e tamanho dos grãos. Entretanto o teor de matéria orgânica é um dos mais importantes parâmetros para a concentração de elementos-traço em sedimentos. Os baixos

teores encontrados justificam em parte a pouca contaminação dos sedimentos analisados por algumas espécies de elementos-traço.

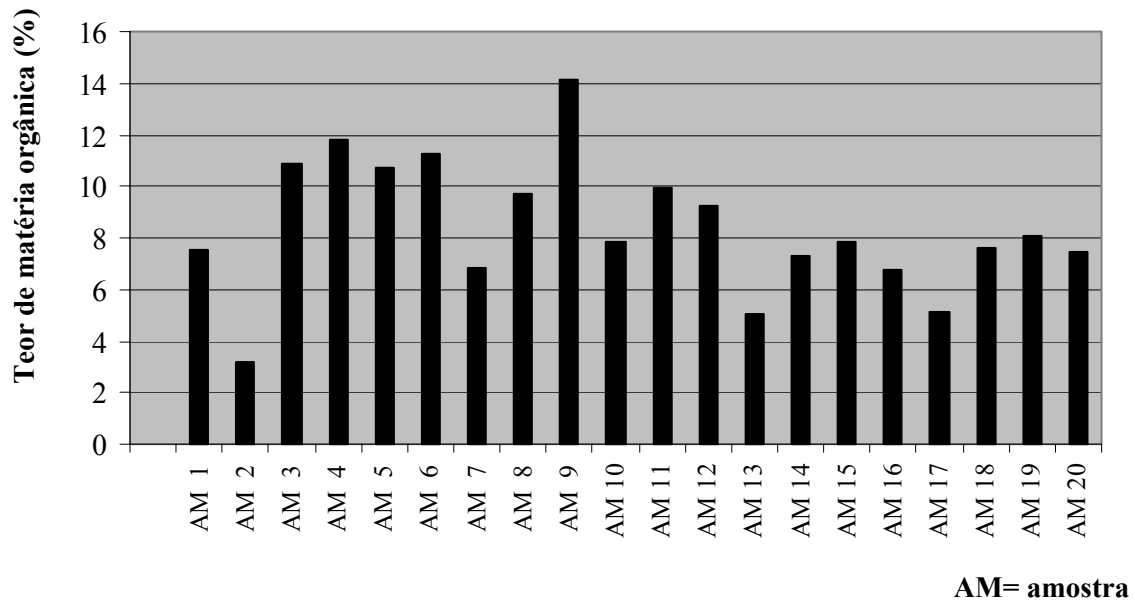


Gráfico 11 - Teor de matéria orgânica total nas amostras de sedimento de superfície coletadas no Rio Itajaí-Mirim expressa em (%).

O maior teor de matéria orgânica foi registrado na amostra 09 que apresenta uma característica muito particular. Neste ponto o rio apresenta uma espécie de barragem natural devido ao alto grau de assoreamento, impedindo que a água possa seguir o leito antigo do Rio Itajaí-Mirim. No período de maré cheia a água do Rio Itajaí-Açú transporta sedimentos do Rio Itajaí-Açú e da área urbana do Rio Itajaí-Mirim com alto teor de efluentes domésticos, provocando o acúmulo dos mesmos neste ponto. O alto teor de matéria orgânica é coerente com as características do local.

4.6 COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO

Os coeficientes de correlação parciais entre os elementos-traço, matéria orgânica e granulometria foram determinados no Microsoft Excel e os resultados estão na tabela 13. Em vermelho estão os maiores coeficientes de correlação entre os elementos-traço, e elementos-traço com a matéria orgânica, e em azul são encontrados maiores coeficientes de correlação entre elementos-traço e o tamanho de grãos.

Os resultados mostram uma correlação positiva do arsênio, cádmio, cobre, cromo, selênio e zinco com a matéria orgânica. Os elementos-traço cádmio, cobre e zinco, apresentaram correlações que variaram de 5,1 a 24,1% com a matéria orgânica. Chumbo, mercúrio e níquel apresentaram correlações negativas com a matéria orgânica.

A correlação do cobre com a matéria orgânica foi 5,1%, porém houve uma correlação positiva de 42,4% com a fração de grão de 0,210 mm, enquanto que para as demais frações a correlação foi negativa. Os resultados revelam a baixa associação do cobre com as frações mais finas de grãos.

Na forma solúvel é muito mais provável que o cobre migre para meio o ambiente, do que ficar preso à matéria orgânica ou presente como precipitado insolúvel. O cobre solúvel presente no lixo sólido municipal é muito mais migratório do que o cobre orgânico encontrado em borra de esgoto (USPHS, 1997; ALLOWAY, 1990; MANCE et al., 1984).

Tabela 13 - Coeficientes de correlação parciais contra elementos-traço, matéria orgânica e granulometria

	As	Cd	Pb	Cu	Cr	Hg	Ni	Se	Zn	%MO	< 65 mesh	65 mesh	100 mesh	115 mesh	150 mesh	170 mesh	200 mesh	250 mesh	
As	1																		
Cd	-0,078	1																	
Pb	0,263	0,154	1																
Cu	0,259	0,066	0,892	1															
Cr	0,339	0,384	0,417	0,408	1														
Hg	-0,013	0,043	0,218	0,109	-0,015	1													
Ni	0,150	-0,161	-0,234	-0,190	0,024	-0,328	1												
Se	0,753	-0,083	0,440	0,364	0,394	0,112	-0,070	1											
Zn	0,623	-0,109	0,607	0,649	0,473	-0,012	-0,043	0,704	1										
%MO	0,629	0,094	-0,027	0,051	0,328	-0,138	-0,155	0,643	0,241	1									
< 65 mesh	0,262	-0,117	0,069	0,234	-0,060	-0,086	0,057	0,111	0,262	0,078	1								
65 mesh	0,174	-0,256	0,452	0,424	0,191	0,316	-0,144	0,414	0,474	-0,111	-0,360	1							
100 mesh	-0,171	-0,310	-0,295	-0,355	-0,148	0,058	0,407	-0,139	-0,290	-0,225	-0,074	-0,106	1						
115 mesh	-0,073	0,247	0,128	-0,006	0,429	-0,028	0,111	0,127	-0,034	0,082	-0,650	0,331	0,096	1					
150 mesh	-0,102	-0,098	-0,073	-0,163	-0,125	0,121	0,013	-0,106	-0,334	-0,029	-0,809	0,360	-0,082	0,591	1				
170 mesh	-0,348	0,415	-0,275	-0,409	-0,056	-0,136	-0,127	-0,334	-0,391	-0,072	-0,508	-0,334	-0,040	0,056	0,242	1			
200 mesh	-0,144	0,002	-0,249	-0,368	-0,296	0,095	0,017	-0,155	-0,416	0,018	-0,256	-0,310	0,291	-0,252	0,121	0,491	1		
250 mesh	-0,338	0,428	-0,159	-0,184	0,047	-0,170	-0,266	-0,372	-0,257	0,010	-0,485	-0,212	-0,547	0,301	0,420	0,523	-0,111	1	

%MO = teor de matéria orgânica total

Devemos lembrar que a maior fonte de contaminação do Rio Itajaí-Mirim, resulta do lançamento de lixo e esgoto doméstico. É possível que a maior concentração de cobre estava na forma solúvel, o que dificulta sua localização nos sedimentos devido ao seu alto poder migratório.

O zinco apresentou correlações positivas de 24,1% com a matéria orgânica e 47,4% com a fração de grão de 0,210 mm. Para as demais frações de grãos a correlação foi negativa.

De acordo com Guy e Chakrabarti (*apud* ATSDR, 2002), o conteúdo de zinco em sedimentos está correlacionado com a profundidade, conteúdo orgânico e conteúdo de argila dos sedimentos e com os componentes móveis que ocorrem naturalmente na matéria orgânica. A correlação de 24,1% do zinco com a matéria orgânica, pode estar associada aos componentes móveis do metal. Levando-se em conta que a análise foi feita em sedimentos superficiais, é possível que parte do conteúdo de zinco esteja associado a sedimentos profundos de acordo com a literatura citada. Segundo USPHS (1997) o zinco na forma solúvel tem uma chance muito maior de migrar para o meio ambiente do que se ele está preso à matéria orgânica. Esta grande migração naturalmente dificulta a sua localização nos sedimentos e explica em parte a baixa correlação de 24,1% do zinco com a matéria orgânica e a correlação negativa com as frações de grãos mais finas.

O arsênio e o selênio apresentaram pela ordem, correlações de 62,9% e 64,3% com a matéria orgânica e correlações negativas com as frações de grãos mais finos. Os resultados indicam que os elementos-traço podem estar preferencialmente associados à matéria orgânica.

O cromo apresentou correlações positivas de 42,9% e 4,7% com grãos cujas frações são respectivamente de 0,125 mm e 0,062 mm totalizando 47,6% nas duas frações. O cromo apresentou ainda uma correlação de 32,8% com a matéria orgânica.

A maioria do cromo liberado na água está depositado em sedimentos e uma porcentagem muito pequena de cromo pode estar presente em água nas formas solúveis e insolúveis. O cromo solúvel geralmente representa uma porcentagem muito pequena do cromo total (ATSDR *apud* CARY, 1982).

Os elementos-traço chumbo, mercúrio e níquel apresentaram correlações negativas com a matéria orgânica. O chumbo está correlacionado positivamente com as frações de grãos de 0,210 mm em 45,2% e 0,125 mm em 12,8%, totalizando 58% nas duas frações. O mercúrio está correlacionado positivamente com as frações de grãos de 0,210 mm 0,149 mm, 0,105 mm e 0,074 mm em 31,6%, 5,8%, 12,1% e 9,5% respectivamente, representando um total de 59%. Percebe-se uma preferência dos dois elementos-traço, chumbo e mercúrio, pela fração de grão de 0,210 mm. Mesmo havendo pouca correlação dos elementos-traço chumbo e mercúrio com as frações de grãos mais finos, se levarmos em conta a correlação negativa de ambos com a matéria orgânica podemos supor uma maior preferência desses elementos-traço em associar-se às frações de grãos mais finos.

Quando o chumbo é lançado no meio ambiente, ele tem um longo tempo de residência comparado à maioria dos outros poluentes. Como resultado, ele tende a se acumular em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo (SAUVE et al., 1997; USPHS, 1997; ALLOWAY, 1997).

A maior parte do chumbo é retida nos solos e sedimentos e muito pouco é transportado em água de superfície ou água subterrânea. No entanto, o retorno para águas de superfície como resultado da erosão de particulados do solo contendo chumbo ou através da conversão de sulfato de chumbo relativamente solúvel na superfície do solo/sedimento, pode ocorrer (USPHS, 1997; SADIQ, 1992; ALLOWAY, 1997). Assim como pode acontecer com

o movimento vertical do chumbo para águas subterrâneas através da lixiviação (USPHS, 1997).

Devido à força com a qual o mercúrio é preso ao sedimento, a troca com a coluna de água é geralmente pequena, embora possa ser acelerada em águas salinas (USPHS, 1997; BRYAN e LANGSTON, 1992). Na maré cheia o Rio Itajaí-Mirim recebe água do Rio Itajaí-Açu e Oceano Atlântico, aumentando significativamente a salinidade da água. Este aumento, segundo a literatura citada, influencia na troca de mercúrio do sedimento com a água reduzindo a concentração de mercúrio nos sedimentos. Isto é coerente com as baixas concentrações de mercúrio nos sedimentos mais finos e a correlação negativa com a matéria orgânica.

A análise dos resultados revela que o níquel está correlacionado positivamente com frações de grãos de 0,149 mm, 0,125 mm, 0,105 mm e 0,074 mm, representando 40,7%, 11,1%, 1,3%, e 1,7% respectivamente. O total de níquel associado a essas frações representa 54,8%, porém, observa-se uma correlação negativa do metal com a matéria orgânica, o que revela sua preferência em estar associado às frações de grãos mais finos.

Os resultados mostram ainda que o cádmio apresenta correlações de 41,5% e 42,8% com as frações de grãos mais finos de 0,088 mm e 0,062 mm respectivamente. O cádmio apresentou as maiores correlações com as frações de grãos mais finos, porém, apresenta baixa correlação com a matéria orgânica revelando sua preferência em estar associado às frações de grãos finos.

As concentrações de cádmio em sedimentos são mais altas do que na água. O cádmio que é adsorvido por superfícies minerais como argila, ou materiais orgânicos, é mais bioacumulativo ou é liberado no estado dissolvido quando o sedimento está perturbado (CALLAHAN et al., 1979).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O canal retificador e o Rio Itajaí-Mirim são um importante ecossistema para vários municípios da região como Itajaí e Brusque.

Este trabalho proporcionou a obtenção de dados a respeito das concentrações de elementos-traço nos sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim e o canal retificador do Rio Itajaí-Mirim.

Com base na Proposta de Resolução do CONAMA, podemos concluir que os elementos-traço mercúrio e níquel representam os dois casos mais importantes de riscos de contaminação ambiental, mesmo considerando a necessidade de ensaios ecotoxicológicos entre outros testes que venham a ser exigido pelo órgão ambiental competente para definir o nível de contaminação de mercúrio em sedimentos superficiais. Alguns sedimentos apresentaram concentrações de cobre e zinco em níveis que merece atenção por parte dos órgãos ambientais local e estadual na hipótese de que estas concentrações possam sofrer aumento em decorrência de atividades antrópicas.

A avaliação da concentração para os parâmetros de elementos-traço cádmio, arsênio e cromo em princípio não representa um problema de contaminação. Entretanto devemos alertar que mesmo os elementos-traço de baixa concentração podem eventualmente representar uma preocupação, considerando a exposição prolongada a esses elementos-traço pode resultar possíveis impactos negativos em casos de contaminação de plantas, animais e humanos.

As correlações mais importantes foram dos elementos-traço arsênio, cádmio, cobre, cromo, selênio e zinco com a matéria orgânica ao passo que as correlações com partículas de

0,063 mm foram muito pouco significantes para a maioria dos elementos-traço.

Considerando o alto dinamismo do ambiente estudado, vários fatores podem estar influenciando na baixa e alta concentração dos elementos-traço. Inundação, pH, erosão, salinidade, lixiviação, trocas catiônicas entre outros, são importantes fatores que podem estar afetando na concentração dos elementos-traço. Devemos ainda considerar os diferentes comportamentos dos elementos-traço nos vários compartimentos ambientais.

Este diagnóstico não deve ser visto como conclusivo. Outros estudos precisam ser realizados, para que possamos traçar uma melhor radiografia do sistema estudado e tomarmos medidas preventivas para evitar o aumento da concentração de elementos-traço e de outros contaminantes no ambiente estudado. Esses estudos envolvem a investigação de possíveis fontes de emissão, contribuições de outros ecossistemas, recomposição da mata ciliar e monitoramento da área.

BIBLIOGRAFIA

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**, New York: Chapman & Hall, 1997, p. 382.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. John Wiley and Sons, Inc. New York: ISBN 0470215984, 1990.

APHA - AWWA – WPCF,. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th ed., American Public Health Association, Americ. Water Works Assossiation and Water Pollution Control Federation. Washington DC, p. 2560, 1989.

ATSDR. **Toxicological Profile for Mercury**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service. 2002.

ATSDR. **ARSDR's Toxicological profiles on CD ROM**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Public Health Service. CRC Publishers, 1997.

BARRETO, S. B. **A Farinha de Rochas Mb-4 e o Solo**. 1998, p. 4. Disponível em: <http://www.mibasa.com.br/livro_farinha.htm> Acesso em: 15/09/2003.

BARRIE, L. A. Atmospheric nickel in Canada. In: **Effects of nickel in the Canadian environment**. Ottawa, National Research Council of Canada. pp. 55-76, Publication N° 18568, 1981.

BETTENCOURT, A. **Especiação e biogeoquímica do arsênio no Estuário do Tejo**. Évora, 1990. Tese (Doutorado em Ciências do Ambiente - Biogeoquímica Ambiental) pela Universidade de Évora.

BLUS, L. J.; HENNY, C. J.; HOFFMAN, D..J. et al. **Lead toxicosis in tundra swans near a mining and smelting complex in Northern Idaho**. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 199121: 549-555.

BRYAN, G. W. ; LANGSTON, W. J. **Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom Estuaries: a review**. Environmental Pollution, 1992 76, 89-131.

CALLAHAN, M. A. ; SLIMAK, M. W. ; GABEL, N.W. **Water related environmental fate of 129 priority Pollutants, introduction and technical background, metals and inorganics, pesticides and PCBs**. Washington, DC: Office of Water Planning and Standards, U.S. Environmental Protection Agency, II-III-19. EPA 440/4-79-029a. 1979.

CARY, E. E. Chromium in Air, Soil and Natural Waters, In: **Topics in Environmental Health 5: Biological and Environmental Aspects of Chromium**. S. Langard (ed.), New York: Elsevier Science Publishers, 1982, pp. 49-64.

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA - USP. **Uma visita real**. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/piracena/html/noticias/noticia27.htm>>. Acesso em: 30/01/2004.

DASKALAKIS, K. D.; O'CONNOR, T. P. Normalization and elemental sediment contamination. In: **The coastal United States**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/GED/publica/c2004.htm>>. Acesso em: 15/06/2003.

DAVIES, D. J. A ; BENNETT, B. G. **Exposure of man to environmental copper: An exposure commitment assessment.** Sci Total Environ, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S., 1985. 46:215-227

DI TORO, D. M. ; MAHONY, J. D. ; HANSEN, D. J.; et al. **Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide.** Environ: Toxicol Chem, 1990. 9:1487-150

DUFFUS, J. H. **“Heavy Metals” - A Meaningless Term.** Chemistry International, Research Triangle Park, 2001. 23(6):163–167

ELINDER, C. G.; JARUP, L. **Cadmium exposure and health risks: recent findings.** Disponível em: <<http://www.ambio.kva.se/>>. Acesso: 10/02/2002

ENVIRONMENTAL CANADA. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.** Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca.>>. Acesso em: 30/09/2003.

EPA - U.S. Environmental Protection Agency.. **Mercury Health Effects Update:** Health Issue Assessment. Final Report. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Health and Environmental Assessment. Document No. EPA 600/8-84-019F. 1984

EPA - U.S. Environmental Protection Agency. Fact Sheet. **Contaminated Sediments.** 2002. (Esta bibliografia é um paper cujo endereço é: U.S. Environmental Protection Agency Region 5, 77 West Jackson Boulevard Chicago, Illinois 60604 1-800-621-85431 or(312)353-2072)

EPA. D.C: U.S. Environmental Protection Agency. **Office of Water Waste and Management. Document no.** Washington, D.C: EPA, 1979. 440/4-79-029a. 14-1 - 14-15

ESTEVEZ, E A. **Limnologia.** Rio de Janeiro: Interciência, 1988. p. 575

FDEP (1994). **Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters**. vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Prepared for Florida Department of Environmental Protection - FDEP, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.

FERNANDES, L. D. F. **Transporte de Poluentes em Estuários**. Lisboa, 2001. Trabalho Final de Curso (Graduação em Engenharia do Ambiente) – Universidade Técnica de Lisboa

FERREIRA, R. J. S. **Determinação de metais traços em sedimentos de rios: caso da Bacia do baixo Itajaí-Açú**. Florianópolis, 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - UFSC/FURB.

FISHBEIN, L. **Sources, transport and alterations of metal compounds: an overview**. I. Arsenic, beryllium, cadmium, chromium, and nickel. *Environ Health Perspect*, 1981. 40:43-64, 1981

FÖRSTNER U. ; SOLOMONS, W. **Metals in the Hydrocycle**. Mew York: Springer-Verlag, 1984. 312p.

FÖRSTNER U. **In metal speciation, separation and recovery**. Michigan: Lewis, 1983. p. 326

FÖRSTNER, U. **Accumulative phases for heavy metals in limnic sediments**. *Hydrobiology*, v. 91, p. 269-284, 1984.

FÖRSTNER, U. ; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1983. p. 486

GIANNINI, P. C. F. ; RICCOMINI, C. Sedimentos e Processos Sedimentares. In: **Decifrando a Terra**. Oficina de Textos, cap. 9, 2000. p. 167-179.

GOYER, R. A. **Lead toxicity: current concerns**. New York, Environmental Health Perspectives, 100: 177-187, 1996.

GUY, R. D.; CHAKRABARTI, C. L. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters: **Canadian Journal of Chemistry**. v. 54, p. 2600-2611, 1976.

HAYES, K. F. ; TRAINA, S. J. **Metal speciation and its significance in ecosystem health**. In: **Huang, P.M.** (ed.). Soil chemistry and ecosystem health. Soil Science Society of America. Madison, 1998. p. 45–84. (SSSA Special Publication No 52)

HERTEL, R. F. ; MAASS, T. ; MULLER, V. R. **Environmental Health Criteria for Nickel**. Fraunhofer Institute of Toxicology and Aerosol Research, Germany, Geneva: World Health Organization, 1991.

HOROWITZ, A. **A Primer on sediment – trace element chemistry**. 2. ed., Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 1991.

IARC. **Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans**. IARC - monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, 1998.

JONES, B.; BOWSER, C. **The mineralogy and related chemistry of lake sediments**. In: Lerman, A. Ed., Lakes: Chemistry, Geology, Physics, New York, Springer-Verlag, 179, 1978.

KABATA-PENDIAS, A. ; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.

KIMBROUGH, D. E; COHEN, Y.; WINER, A.M.; CREELMAN L. and MABUNI. **A critical assessment of chromium in the Environment**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 29, 1: 1-46, 1999. Disponível em: <http://clu-in.org/>. Acesso: 15/04/2003.

LAWS, A. **Aquatic pollution: an introductory text**. 2. ed. New York: Wiley Interscience, 1993. p. 45-51

LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO FILHO, P. M. ; PIRES, M. A. F. **Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo na Composição Química das Águas de Abastecimento Público**. Quim. Nova, vol. 26, n. 1, 13-20, 2003. Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Travessa R, 400, 05508-900 São Paulo - SP

LENNTECH. **Arsenic**. Disponível em: <http://www.lenntech.com/heavy-etals.htm> Acesso em: 18/07/2003.

LÉONARD, A. **Metals and Their Compounds in the Environment: Weinheim, Germany, VCH**. Arsenic, *in* Merian, Ernest, ed., 1991, p. 751-774.

LIMA, M. C. ; GIACOMELLI, M. B. O. ; STÜPP V. et. al. **Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo Método Tessier**. UFSC, Quim. Nova, vol. 24, n. 6, 734-74, 2001.

LONG, E. R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S. L. et. al. **Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments**. Environmental Management, Seattle, Washington, 19 (1): 81-97, 1995. (Values for metals and organics not listed in other NOAA sources were obtained from this source.)

MACKAY, M. D.; ROBERTS, P. V.; CHERRY, J. A. **Transport of Organic Contaminants in Groundwater**. Environmental Science & Technology, 19(5): 384-392, 1985. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/journals/esthag/>>. Acesso em: 04/10/2002

MANCE, G.; BROWN, V. M.; YATES, J. **Proposed environmental quality standards for List II substances in water: Copper**. Medmenham, Reino Unido: Water Research Centre Technical Report TR210, 1984.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, Inc., 1994. 406p.

MCMURTRY, GM, WILTSHIRE, J. C.; KAUAHIKUA, J. P. **Heavy metal anomalies in coastal sediments of O'ahu, Hawai'i**. Pacific Science. Hawaii, 49 (4): 452-470, 1995.

MELLENDEZ, B.; AMP; FUSTER, J. M. **Geologia**. 4. ed. Madrid: Paraninfo, 1978.

MINDEC. **Ministerial Declaration of the Fourth International Conference on the Protection of the North Sea**. 8-9 June 1995, Esbjerg, Denmark

MOZETO, A. A. ; JARDIM, W. F. ; VALENT, G. U. **Projeto QUALISED: Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos (CQS): Experimentos de campo e laboratório**. São Paulo: FAPESP, 1998. 61p.

MUDROCH, A.; MUDROCH, P. ; AZCUE, J. M. **Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments**. Boca Raton: CRC, c1997. 287p. CLA: 551.304, M294ma, CG

NAKASHIMA, S. **Analyst**. 103, 1031, 1978.

NOGUEIRA, J. B. **Mecânica dos Solos**. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos-USP, 1988. 197p.

NRIAGU, J. O; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**. 333:134–139, 1988. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/>>. Acesso em: 22/10/2002.

NRIAGU, J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. **Nature**, **Nature**. 338:47–49, 1989. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/>>. Acesso em: 22/10/2002.

NRIAGU, J.O.. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. **Nature**. 279: 409–411, 1979. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/>>. Acesso: 22/10/2002.

OLIVEIRA, R. de C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário**. Lavras, 2002. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras.

PALANQUES, A. Distribution and heavy metal pollution of the suspended particulate matter on the Barcelona continental shelf (North-Western Mediterranean). **Environmental Pollution**. Barcelona, v. 85, 205-215, 1994.

PALANQUES, A. ; DIAZ, J. I. ; FARRAN, M. Contamination of heavy metals in the suspended and surface sediment of the Gulf of Cadiz (Spain): the role of sources, currents, pathways and sinks. **Oceanologica Acta**, v. 18, n. 4, 469-477, 1995. Disponível em: <<http://www.scirus.com/srsapp/>>. Acesso: 07/02/2002.

PELLEGATI, F. **Determinação de metais pesados e outros elementos em sedimentos da Baía de Sepetiba (RJ), por ativação neutrônica.** São Paulo, 2000. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

PERWAK, J. ; BYSSHE, S. ; GOYER, M. et al. Exposure and Risk Assessment for Copper. Cincinnati, OH: U. S. **Environmental Protection Association**. EPA 440/4-81-015. NTIS PB 85-21 1985, 1980. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 12/02/2002.

PIERZYNSKI, G. M. ; SIMS, J.T. ; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 313p.

PIRKLE, J. L. ; KAUFMAN, R. B. ; BRODY, D. J. et al. Exposure of the U.S. population to lead, 1991-1994. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, 11: 745-750, 1998. Disponível em: <<http://ehis.niehs.nih.gov/>>. Acesso em: 15/07/2002.

PMI - PREFEITURA MUNICIPAL DE ITAJAÍ. **Aspectos Físicos e Geográficos**. Disponível em: <<http://www.itajai.com.br/perfil/aspectofg.php>>. Acesso em: 02/02/2002.

QUEIROZ, I. R. **Determinação de metilmercúrio em peixes de região de garimpo.** São Paulo, 1995. 109 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.

RESENDE, M. O. O.; GRANDE, M. D. ; SANCHES, S. M. **Qualidade das águas**, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2002.

RIBEIRO, A. P. **Determinação de elementos-traço e outros elementos de interesse em sedimentos lacustres da estação de tratamento de esgoto de Barueri, São Paulo, por**

ativação neutrônica. São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

RICHARD, F. C. ; BOURG, A. C. M. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Wat Res. Publisher:** Pergamon-Elsevier Science Ltd, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, England Ox5 1gb, v.25, 7: 807- 816, 1991.

ROELS, H. ; BERNARD, A. M. ; CARDENAS, A. et al. Markers of early renal changes induced by industrial pollutants. III. Application to workers exposed to cadmium. **Journal of Industrial Medicine.** British, v. 50, 37-48, 1993.

SADIQ, M. **Toxic metal chemistry in marine environments.** Marcel Dekker Inc., New York: Basel, Hong Kong. 1992. ISBN 0824786475

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle.** Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984. ISBN 3-540-12755-0

SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M. **Biodynamics of pollutants in soils and sediment.** Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1995. 412p.

SAMANIDOU, V. FYTIANOS, K. Mobilisation of heavy metals from river sediments of Northern Greece by complexing agents. **Water, Air and Soil Pollution.** 52: 217-225, 1990.

SAUVE, S. ; MCBRIDE, M. B; HENDERSHOT, W. H. Speciation of lead in contaminated soils. **Environmental Pollution.** Publisher: Elsevier Sci Ltd, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford Ox5 1gb, Oxon, England, v. 98, 2: 149-155, 1997.

SHINE, J. P.; LKA, R.V. ; FORD, T. E. Multivariate statistical examination of spatial and temporal patterns of heavy metal contamination in New Bedford Harbor marine sediments.

Environmental Science and Technology. v. 29, 1781 – 1788, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/journals/esthag/>>. Acesso em: 17/11/2002.

SILVA, M. R. C. **Estudo de Sedimentos da Bacia Hidrográfica do Mogi-Guaçu, com Ênfase na Determinação de Metais.** São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SMITH K. S.; HUYCK, H. L. O. An Overview of the Abundance, Relative Mobility, Bioavailability and Human Toxicity of Metals. In: G.S. Plumlee ; M.J. Longsdon (Editores). **The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part A: Processes, Techniques and Health Issues.** Littleton, **Society of Economic Geologist.** v. 6A. 29-70, 1999. Disponível em: <<http://www.segweb.org/>> . Acesso em: 15/04/2003.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry.** San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

SPYRIDAKIS, D. E. E. ; WELCH, E. B. **Treatment processes and environmental impacts of waste effluent disposal on land in land treatment and disposal of municipal and industrial water.** New York: John Wiley, 1976. p. 11316

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.** 3.ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996. 1022p.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. **Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano.** Química Nova, São Paulo, v. 15, 147p, 1992.

TEVES, M. L. U. **Lixo urbano contaminação por resíduos de tintas e vernizes.** São Paulo: Fundacentro, 2001.

THOMA, G. J. ; REIBLE, D. D.; VALSARAJ, K. T. **Environ. Sci. Technol.** v. 27, 2412p, 1993. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/journals/esthag/>>. Acesso em:17/11/2002

USPHS. **Toxicological profile for chromium on CD-ROM.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Public Health Service, 1997.

U.S. Department of Health and Human Services. **The 8th Report on Carcinogens 1998 Summary.** U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. 1998. National Toxicology Program. Disponível em: <<http://ehis.niehs.nih.gov/roc?toc8.html>>. Acesso em :15/02/2002.

WANG, X. Q. ; THIBODEAUX, L. J. ; VALSARAJ, K. T. **Environ. Sci. Technol.** v. 25, 1578, 1991. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/journals/esthag/>>. Acesso em:17/11/2002

WHO - World Health Organization. **Conference on intoxication due to alkylmercury-treated seed.** Geneva: 1976. 138p. (Baghdad, Iraq, 9-13, Sept. 1974).

WHO - World Health Organization. Human Exposure to Lead. In: **Human Exposure Assessment Series.** WHO, 1992.