

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**FONTES POTENCIAIS E QUALIDADE DOS SEDIMENTOS
FLUVIAIS EM SUSPENSÃO EM AMBIENTE URBANO**

CRISTIANO POLETO

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Orientador: Gustavo Henrique Merten

Banca Examinadora

Prof. ^a Dr. ^a Ana Luiza de Oliveira Borges	IPH/UFRGS
Prof. Dr. André Luiz Lopes da Silveira	IPH/UFRGS
Prof. ^a Dr. ^a Deborah Pinheiro Dick	Instituto de Química/UFRGS
Prof. Dr. Edson Campanhola Bortoluzzi	FAMV/UPF

Porto Alegre, abril de 2007

Agradecimentos

Um agradecimento especial ao Prof. Gustavo Henrique Merten pela amizade, orientação e conhecimentos transmitidos, bem como por seu constante incentivo e, principalmente, por acreditar em mim.

Agradeço aos meus pais, Antonio e Maria Aparecida, e aos amigos que me deram suporte espiritual e que tiveram muita paciência e compreensão nas horas mais difíceis dessa árdua empreitada. Em especial, a amiga Clarissa que sempre se dispôs a ajudar nos momentos cruciais.

Agradeço aos técnicos e hidrotécnicos que colaboraram comigo durante a pesquisa, especialmente a Patrícia Cardoso Kuse e a Alice Rodrigues Cardoso.

Agradeço ao Prof. Dr. Luiz Emílio Sá Brito de Almeida pelo apoio e parceria durante o desenvolvimento do projeto.

Agradeço o apoio do Laboratório de Sedimentos e do Núcleo de Estudos de Correntes de Densidade – NECOD (IPH – UFRGS), do Laboratório de Química (Instituto de Química – UFRGS), do Laboratório de Solos, Laboratório de Química dos Solos e do Laboratório de Biogeoquímica de Solos (Agronomia – UFRGS) e do Laboratório da *United States Geological Survey* (USGS – Atlanta).

Agradeço ao Projeto URB (CT-HIDRO) pelo financiamento do projeto, ao CNPq pela bolsa de estudos, a Fapergs pelo apoio financeiro e a Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela acolhida, com um destaque especial para Márcia e Nadir que desempenham muito bem suas tarefas, sempre com muito carinho pelos alunos.

Cristiano

Sumário

Sumário

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xi
1. Introdução.....	1
2. Hipótese.....	4
3. Objetivo.....	6
4. Revisão Bibliográfica.....	8
4.1 Urbanização e Recursos Hídricos.....	9
4.1.1 Impermeabilização do solo e alterações hidrológicas.....	9
4.1.2 Resíduos sólidos produzidos em bacias urbanas.....	11
4.1.3 Sedimentos urbanos e recursos hídricos.....	12
4.2 Fontes de Sedimentos.....	15
4.2.1 Fontes de sedimentos em áreas urbanas.....	15
4.2.2 Identificação das fontes de sedimentos.....	16
4.2.3 Utilização do <i>Fingerprinting</i> em bacias urbanas.....	19
4.3 Estudos Baseados nas Digestões Totais dos Sedimentos.....	21
4.3.1 Tipos de poluentes urbanos.....	21
4.3.2 Fontes de poluentes urbanos.....	23
4.3.3 Riscos dos contaminantes aos organismos vivos.....	25
4.3.4 <i>Guidelines</i> para a avaliação da qualidade de sedimentos.....	29
4.4 Aplicação da Metodologia de Extração Seqüencial.....	35
4.4.1 Efeito do pH sobre os sedimentos.....	35
4.4.2 Efeito do Potencial Redox (Eh) sobre os sedimentos.....	37
4.4.3 Qualidade dos sedimentos e a influência do ambiente.....	38
4.4.4 Especificação de metais.....	40
4.4.5 Método de extração seqüencial baseado em Tessier.....	41
4.4.6 Vantagens e desvantagens das extrações seqüenciais.....	42
4.4.7 Controle de qualidade das análises.....	44

4.4.8	Aplicabilidade ao gerenciamento ambiental.....	46
5.	Material e Métodos.....	50
5.1	Caracterização da área de estudo.....	51
5.1.1	Localização da área de estudo.....	51
5.1.2	Características da área de estudo.....	51
5.1.3	Uso e ocupação do solo.....	55
5.1.4	Dados sócio-econômicos e infra-estrutura urbana.....	55
5.1.5	Caracterização da água superficial.....	55
5.2	Fontes de sedimentos.....	57
5.2.1	Coleta de amostras para os estudos de <i>Fingerprinting</i>	57
5.2.2	Caracterização química das amostras.....	61
5.2.3	Instrumentos e vidrarias.....	61
5.2.4	Reagentes e soluções.....	62
5.2.5	Carbono Orgânico Total (COT).....	62
5.2.6	Análise granulométrica das amostras.....	62
5.2.7	Correção das concentrações de metais em função do tamanho de partículas.....	63
5.2.8	Discriminação das fontes de sedimentos.....	63
5.2.8.1	Teste Kruskal – Wallis <i>H</i> -test.....	63
5.2.8.2	Classificação das amostras de sedimentos em suspensão.....	65
5.3	Estudos baseados nas digestões totais dos sedimentos.....	68
5.3.1	Coleta de amostras para o “background”.....	68
5.3.2	Coleta de amostras de sedimentos fluviais em suspensão.....	68
5.3.3	Características mineralógicas.....	69
5.3.4	Elementos analisados nos estudos de digestão total dos sedimentos....	70
5.3.5	Análises físicas e químicas dos sedimentos fluviais em suspensão e do <i>background</i>	71
5.3.6	Interpretação dos resultados	71
5.4	Aplicação da Metodologia de Extração Seqüencial.....	72
5.4.1	Amostras de sedimentos fluviais em suspensão.....	72
5.4.2	Metais selecionados para os estudos de extração seqüencial.....	72
5.4.3	Instrumentos e vidrarias.....	72
5.4.4	Reagentes e soluções.....	73
5.4.5	Protocolo utilizado.....	73
5.4.6	Controle de qualidade das análises	75
5.4.7	Interpretação dos resultados.....	76

6.	Resultados e Discussão.....	77
6.1	Caracterização da Área de Estudo.....	78
6.1.1	Uso e ocupação do solo.....	78
6.1.2	Dados sócio-econômicos	82
6.1.3	Infra-estrutura urbana.....	86
6.1.4	Características da água superficial.....	88
6.1.4.1	pH.....	88
6.1.4.2	Potencial redox (Eh).....	88
6.1.4.3	Oxigênio dissolvido (OD).....	89
6.2	Fontes de Sedimentos.....	90
6.3	Estudos Baseados nas Digestões Totais dos Sedimentos.....	98
6.3.1	Caracterização dos sedimentos fluviais em suspensão.....	98
6.3.1.1	Granulometria das amostras de sedimentos fluviais em suspensão.....	98
6.3.1.2	Análises mineralógicas das amostras de sedimentos fluviais em suspensão e do <i>background</i>	99
6.3.1.3	Carbono Orgânico Total (COT) contido nas amostras de sedimentos fluviais em suspensão.....	99
6.3.2	Controle de qualidade das análises.....	101
6.3.3	Análise das concentrações totais de metais e As.....	101
6.4	Aplicação da Metodologia de Extração Seqüencial.....	113
6.4.1	Controle de qualidade das análises.....	113
6.4.2	Distribuição das frações sólidas de Zn e Ni.....	114
6.4.3	Avaliação da mobilidade do Zn e Ni.....	117
7.	Conclusões.....	119
8.	Recomendações.....	122
9.	Referências Bibliográficas.....	125
	Anexos	A1
	Anexo 1	A2
	Anexo 2	A4
	Anexo 3	A6
	Anexo 4	A10

Lista de Figuras

Figura 1 –	Hidrograma de vazões em uma região urbana e outra rural nos EUA.....	11
Figura 2 –	Esquema representativo de um sedimento composto por uma matriz mineral e agregados (óxidos e matéria orgânica)	14
Figura 3 –	Fontes de sedimentos e/ou poluentes em áreas urbanas.....	23
Figura 4 –	Organograma de distribuição e contato do ser humano com sedimentos.....	28
Figura 5 –	Localização da área de estudo no Brasil e no estado do Rio Grande do Sul.....	51
Figura 6 –	Limites do divisor de água da área de estudo e sua calha fluvial.....	53
Figura 7 –	Seção Hidrossedimentométrica instalada no exutório da bacia urbana e utilizada para as coletas de amostras de sedimentos fluviais em suspensão entre os anos de 2003 e 2006.....	54
Figura 8 –	Pontos de coleta das amostras de <i>background</i> da área de estudo e das amostras de sedimentos das fontes potenciais de sedimentos que foram utilizados durante os estudos realizados com o método de <i>Fingerprinting</i>	60
Figura 9 –	Amostrador de sedimentos para estudos de qualidade de sedimentos fluviais em suspensão US DH-81 utilizado durante as coletas de amostras de sedimentos....	69
Figura 10 –	Galão de polipropileno de 20 litros sendo utilizado para armazenar as amostras de sedimentos fluviais em suspensão.....	69
Figura 11 –	Esquematização do procedimento de extração seqüencial.....	75
Figura 12 –	Classificação do uso e ocupação do solo: imagem de satélite de 18 de dezembro de 2002.....	79
Figura 13 –	Classificação do uso e ocupação do solo: imagem de satélite de 02 de maio de 2005.....	80
Figura 14 –	Solo exposto ou descoberto próximo a nascente do corpo d'água da área de estudo.....	81
Figure 15 –	Distribuição da renda familiar e a distribuição espacial da renda familiar divididas em duas faixas de renda (até três salários mínimos e mais que três salários mínimos por família).....	83
Figure 16 –	Faixa etária da população que habita a área de estudo.....	84
Figure 17 –	Escolaridade da população local e a distribuição espacial das três classes de menor escolaridade.....	85

Figure 18 –	Tipos de destinação dada aos esgotos gerados na área de estudo.....	87
Figura 19 –	Distribuição das amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas ao longo de um mesmo evento (Dia: 17/11/06).....	95
Figura 20 –	Distribuição das contribuições relativas das três fontes de sedimentos em três amostras coletadas ao longo de um mesmo evento (Dia: 17/11/06).....	96
Figura 21 –	Variação do tamanho das partículas de sedimentos (Frações < 2 μ m e < 63 μ m) em 87 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.....	98
Figura 22 –	Concentração de COT em 87 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, e os valores de referência estabelecidos pela OMEE (1993).....	100
Figura 23 –	Concentração total de As (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência estabelecidos pelos três <i>Guidelines</i> apresentados no presente trabalho (OMEE, 1993; VROM, 2000; CONAMA, 2004) e o <i>background</i> local.....	103
Figura 24 –	Concentração total de Cd (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência estabelecidos pelos três <i>Guidelines</i> apresentados no presente trabalho (OMEE, 1993; VROM, 2000; CONAMA, 2004) e o <i>background</i> local.....	104
Figura 25 –	Concentração total de As (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o <i>background</i> local.....	105
Figura 26 –	Concentração total de Cd (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o <i>background</i> local.....	106
Figura 27 –	Concentração total de Pb (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o <i>background</i> local.....	107
Figura 28 –	Concentração total de Co (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo VROM (2000) e o <i>background</i> local.....	108
Figura 29 –	Concentração total de Cu (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o <i>background</i> local.....	109
Figura 30 –	Concentração total de Cr (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o <i>background</i> local.....	110
Figura 31 –	Concentração total de Ni (μ g g ⁻¹) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o <i>background</i> local.....	111

- Figura 32** – Concentração total de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local..... 112
- Figura 33** – Distribuição das frações sólidas do zinco nos diferentes compartimentos geoquímicos, obtidos através da análise de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006..... 115
- Figura 34** – Distribuição das frações sólidas do níquel nos diferentes compartimentos geoquímicos, obtidos através da análise de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006..... 116

Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Valores referentes à produção de sedimentos para diferentes categorias de áreas urbanas e tipos de revestimento de estradas encontrada na região noroeste dos Estados Unidos.....	16
Tabela 2 –	Grau de toxicidade e fontes de alguns metais e As encontrados em áreas urbanas.....	25
Tabela 3 –	<i>Guideline</i> para classificação de poluição dos sedimentos desenvolvido pela U.S. EPA (concentração total em $\mu\text{g g}^{-1}$).....	29
Tabela 4 –	<i>Guideline</i> de qualidade de sedimentos do <i>Ontario Ministry of the Environment and Energy</i> para nutrientes, metais, e compostos orgânicos (concentração total em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco).....	30
Tabela 5 –	<i>Guideline</i> holandês para concentrações totais de metais e As contidas em sedimentos, com valores de referência limite e de intervenção.....	31
Tabela 6 –	Valores de referência estabelecidos para sedimentos pela Resolução CONAMA nº 344/2004.....	33
Tabela 7 –	Ponto de Carga Zero (PCZ) de alguns minerais e da matéria orgânica.....	36
Tabela 8 –	Ordem de utilização dos principais aceptores de elétrons em solos e os respectivos potenciais redox.....	38
Tabela 9 –	Tipos de Materiais de Referência Padrão (MRP) internacionais para estudos de sedimentos.....	46
Tabela 10 –	Elementos Climáticos da região metropolitana de Porto Alegre.....	52
Tabela 11 –	Parâmetros da Bacia Hidrográfica em estudo.....	54
Tabela 12 –	Limites de detecção do ICP-OES para os elementos em estudo.....	61
Tabela 13 –	Protocolo de extração seqüencial de metais proposto por Tessier et al. (1979)....	74
Tabela 14 –	Tabela de evolução das classes de uso e ocupação do solo da área de estudo durante os anos de 2002 e 2005.....	81
Tabela 15 –	Concentrações médias ($\mu\text{g g}^{-1}$) das 11 variáveis analisadas nos sedimentos coletados nas fontes potenciais de sedimentos e utilizadas para os estudos de discriminação das fontes de sedimentos fluviais em suspensão.....	90
Tabela 16 –	Utilização do Kruskal Wallis <i>H test</i> para testar a discriminação das fontes (Considerando adequada uma significância de $P \leq 0,05$).....	91

Tabela 17 – Erro Médio Relativo (EMR) calculado para as fontes de sedimentos nos estudos das 28 amostras coletadas durante os eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006.....	92
Tabela 18 – Contribuição relativa (em massa) das três fontes de sedimentos para 28 amostras coletadas durante os eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006, e o Erro Médio Relativo(EMR) recalculado para cada evento com as variáveis discriminantes selecionadas individualmente.....	93
Tabela 19 – Contribuição relativa (em massa) das três fontes de sedimentos para as amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas próximas ao início dos eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006.....	94
Tabela 20 – Contribuição relativa (em massa) das três fontes de sedimentos para as amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas próximas ao fim dos eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006.....	94
Tabela 21 – Resultados médios das leituras das amostras em branco utilizadas durante as análises de digestão ácida total dos sedimentos fluviais em suspensão.....	101
Tabela 22 – Médias das concentrações totais, medianas e desvios padrão dos resultados obtidos através das digestões ácidas totais de 29 amostras de sedimentos em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.....	102
Tabela 23 – Resultados das análises de extração de metais (Zn e Ni) que foram realizadas em paralelo com os Materiais de Referência Padrão (MRP) para o controle de qualidade das análises de extração sequencial.....	113
Tabela 24 – Distribuição das frações sólidas do zinco em sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.....	114
Tabela 25 – Distribuição das frações sólidas do níquel em sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.....	115
Tabela 26 – Classificação do risco representado pelas concentrações de metais presentes nas fases 1 e 2.....	117
Tabela 27 – Soma das frações consideradas de maior mobilidade (F1 e F2) e suas respectivas concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$).....	117

Resumo

O crescimento urbano desordenado em áreas periféricas sem o devido acompanhamento de uma infra-estrutura urbana adequada tem causado um forte impacto negativo na qualidade do ambiente, em especial nos recursos hídricos. A supressão do ambiente ciliar, o aumento da impermeabilização do solo e o lançamento de efluentes domésticos diretamente nos corpos d'água são os principais fatores que contribuem para a degradação de ambientes aquáticos. Outro fator que também tem acompanhado o crescimento urbano desordenado é o aumento da produção de sedimentos, que em conjunto com os contaminantes gerados em um ambiente urbano (metais pesados, inseticidas, herbicidas, etc), estão transformando áreas residenciais que poderiam ser consideradas livres de vários tipos de poluentes em importantes fontes de poluição difusa. O presente trabalho tem o objetivo de verificar a presença de alguns poluentes inorgânicos em uma bacia urbana residencial e não-industrial, identificar sua origem e seu potencial poluidor. A bacia urbana possui uma área aproximada de 0,83 km² e está localizada na região metropolitana de Porto Alegre-RS. Realizou-se a coleta de amostras de sedimentos fluviais em suspensão no exutório da área de estudo durante os anos de 2003, 2004, 2005 e 2006. Com base nestas amostras, identificou-se as fontes de sedimentos em suspensão através do método de "Fingerprinting", onde se constatou que o suprimento de sedimentos pelas diferentes fontes de contribuição (ruas pavimentadas, ruas de terra e calha fluvial) apresentaram uma variação entre os eventos e intra-eventos, evidenciando a complexidade do sistema de suprimentos de sedimentos para a calha fluvial. Os resultados das análises de digestão ácida total para obtenção das concentrações totais de metais e arsênio sorvidas nos sedimentos fluviais em suspensão mostraram que estes estão sendo condicionados a um processo de enriquecimento devido à presença de contaminantes no ambiente. Os resultados das análises de extração sequencial para o Ni e Zn mostraram características diferentes quanto às suas afinidades para com os compartimentos geoquímicos dos sedimentos. Quanto à mobilidade destes metais, o zinco, ao contrário do níquel, apresentou-se como um contaminante com elevado potencial a ser liberado para o ambiente caso ocorram alterações no pH e/ou Eh.

Abstract

In the absence of sound environmental policies and adequate urban infrastructure, disordered urban growth in major metropolitan areas has caused a huge negative impact on environmental quality-especially water resources. Removal of creekside vegetation, increased paved area, and emission of untreated domestic sewage directly into waterways are the main factors that contribute to the degradation of aquatic environments. With disordered urban growth, there is an increase in sediment yield that, when combined with the pollution present in urban environments (heavy metals, insecticide, etc.), turns relatively pollution-free residential areas into important sources of non-point-source pollution. This study aims to verify the presence of some inorganic pollutants in a residential urban watershed, to identify their origin, and their potential to pollute the aquatic ecosystem. The study watershed is an area of approximately 0.83 km², located in the metropolitan area of Porto Alegre, a major city in southern Brazil. Suspended sediment samples were collected in the watershed outlet from 2003 to 2006. Based on these samples, sediment sources were identified using trace chemical fingerprinting. It was found that sediment sources presented variability between rainfall events and within events. Total acid digestion analyses were performed to obtain the total concentrations of heavy metals and arsenic, demonstrating an enrichment process due to the presence of pollutants in the environment. Sequential extraction analyses showed different affinity characteristics for Ni and Zn in relation to the geochemical compartments of the sediment. As for the mobility of the two metals, zinc, but not nickel, appears to have a high potential to be released in the environment in case of pH and/or Eh alterations.

Introdução

1. Introdução

O crescimento rápido e desordenado das áreas urbanas, que vem ocorrendo especialmente nos países em desenvolvimento, tem provocado graves conseqüências no ambiente. Os recursos hídricos têm sido severamente prejudicados não só pelas alterações hidrológicas, mas especialmente pela carga poluente que é transferida da bacia vertente para os corpos d'água. A presença de poluentes nas águas superficiais provoca danos aos ecossistemas aquáticos e leva à formação de um ambiente insalubre com perdas significativas à qualidade de vida da sociedade.

A existência de diversas áreas com solos expostos, ou descobertos, a falta de infraestrutura urbana (pavimentação de ruas, rede de drenagem e de esgoto), construções civis sem um rígido controle contra erosões hídricas e a falta de obras que armazenem os sedimentos oriundos dos pavimentos (caixas de areia) transformam as áreas urbanas em grandes produtoras de sedimentos e outros poluentes, que são transportados diretamente para a calha fluvial através da rede de drenagem. Os sedimentos que atingem os corpos d'água por sua vez causam problemas de ordem física e química. Problemas como a instabilidade da calha fluvial e as cheias freqüentes são conseqüências físicas geradas pelos sedimentos que são responsáveis pelos processos de assoreamento. Por outro lado, os problemas de ordem química são causados principalmente por sedimentos de granulometria fina (siltes e argilas), que atuam no processo de transferência de poluentes e nutrientes da bacia vertente para os corpos d'água.

Uma vez na calha fluvial, os poluentes adsorvidos aos sedimentos poderão ser transportados por longas distâncias e, quando presentes em altas concentrações, poderão provocar graves problemas ambientais. Concentrações elevadas de poluentes nos sedimentos são bastante comuns em áreas urbanas industrializadas e talvez por isso poucos estudos se voltam aos ambientes urbanos estritamente residenciais. Porém, justificam-se estudos a serem conduzidos nessas áreas à medida que verificamos a ausência de saneamento aliado aos resíduos liberados pelo trânsito e outras fontes que são capazes de aumentar as concentrações de poluentes em níveis tão elevados, como em áreas industriais. E, assim, as áreas residenciais inicialmente consideradas livres de poluentes inorgânicos, também podem estar sofrendo processos de enriquecimento por algum tipo de contaminante.

Entre os diversos poluentes que podem ser encontrados em um ambiente urbano, os metais pesados merecem uma atenção especial por não serem biodegradáveis, além de serem bioacumulativos, originando inúmeras doenças a todos os organismos presentes na cadeia trófica.

Contudo, os estudos voltados para as concentrações de poluentes encontram limitações quanto a valores e limites que representariam riscos à saúde humana e a biota aquática. Neste contexto, para que se consiga avaliar as concentrações de poluentes encontrados em uma determinada área e assim classificá-las como elevadas ou não, é comum a utilização de valores de referência ou *Guidelines* que possam auxiliar essas avaliações. Mas o que geralmente ocorre é a utilização de valores de referência que nem sempre representam a realidade local e, por isso, pode-se chegar a conclusões equivocadas.

Além disso, a maior parte dos estudos sobre metais pesados associados aos sedimentos em suspensão se preocupa em avaliar apenas suas concentrações totais, o que nem sempre é suficiente. Muitos estudos observam que estes contaminantes podem ser encontrados em diferentes compartimentos geoquímicos e o uso de concentrações totais para avaliar seu efeito potencial em poluir o ambiente aquático implica em dizer que os poluentes sorvidos nesses diferentes compartimentos geoquímicos têm o mesmo impacto em diferentes ambientes, o que se tornou insustentável devido aos avanços obtidos com o desenvolvimento de novas metodologias de extração sequencial para metais.

Atualmente, sabe-se que o comportamento dos metais no ambiente é determinado por sua forma físico-química específica ao invés de sua concentração total, o que gera uma grande motivação para que os estudos de metais em sedimentos sejam realizados através de métodos de especiação e possibilitem uma idéia qualitativa sobre a reatividade e mobilidade dos metais contidos nos sedimentos. Isso implica em dizer que futuramente esses estudos poderão melhorar a predição de alterações na qualidade da água através de modelagens numéricas mais precisas, principalmente ao aplicá-los em ambientes que possam estar potencialmente contaminados.

Hipótese

2. Hipótese

Ainda que as áreas urbanas residenciais sejam consideradas livres ou com baixos níveis de poluentes inorgânicos quando comparadas com áreas industriais, existe a possibilidade de que, em situações de ausência de infra-estrutura urbana adequada e de ocupação desordenada, possa ocorrer um processo de enriquecimento dos sedimentos urbanos nela gerados por algum tipo de contaminante.

Objetivo

3. Objetivo

3.1 Objetivo Geral

Verificar a presença de alguns poluentes inorgânicos em uma bacia urbana residencial e não-industrial, identificar sua origem e seu potencial poluidor.

3.2 Objetivos Específicos

- Analisar as concentrações totais de metais sorvidos aos sedimentos fluviais em suspensão e avaliá-las segundo os valores de referência estabelecidos por *Guidelines* em conjunto com os valores de *background* local;
- Identificar as contribuições relativas das principais fontes de sedimentos em suspensão através da utilização do método de *Fingerprinting*;
- Empregar a metodologia de extração seqüencial como uma ferramenta para avaliar a mobilidade de metais sorvidos em sedimentos fluviais em suspensão;
- Avaliar os procedimentos da extração seqüencial como metodologia para a especiação de metais.

Revisão Bibliográfica

4. Revisão Bibliográfica

4.1 Urbanização e Recursos Hídricos

O desenvolvimento urbano pode causar alterações tanto no ecossistema terrestre quanto no ecossistema aquático. Dentre as ações antrópicas de maior impacto, pode-se citar a substituição da vegetação original por áreas impermeáveis (Packman et al., 1999), a concentração e o lançamento de grandes cargas de esgoto *in natura* e a adição de contaminantes químicos através das mais diversas fontes.

Segundo Patkowska et al. (2005), a dinâmica natural das interações antrópicas com o uso do solo como um espaço urbano, frequentemente resulta na introdução de uma ampla variedade de materiais que apresentam uma grande diversidade nas suas características físico-química, e por isso o ambiente urbano torna-se tão complexo. Parte desses materiais introduzidos nas áreas urbanas pode ser caracterizada como poluentes e poderão atingir os corpos d'água durante os períodos chuvosos e, dependendo do tipo de substância e de suas concentrações, poderão dar início a alterações em todo o ecossistema aquático. O gerenciamento sustentável do ambiente urbano requer, então, a identificação dessas alterações para possibilitar a remediação dos danos causados ao ambiente.

As alterações que ocorrem no ecossistema aquático refletem em parte os impactos sofridos pelo ecossistema terrestre, sendo os sedimentos um importante elo entre esses dois sistemas. Neste contexto, os estudos voltados para a caracterização da qualidade dos sedimentos podem se constituir em um bom indicador das alterações sofridas nessas áreas, uma vez que estudos ao redor do mundo têm apontado um rápido crescimento nas concentrações de contaminantes nos sedimentos a partir da industrialização e/ou urbanização de determinadas áreas (Taylor et al., 2004).

4.1.1 Impermeabilização do solo e alterações hidrológicas

Parte importante das alterações provocadas pela urbanização se deve principalmente pela retirada da cobertura vegetal para dar espaço a novas áreas quase totalmente impermeabilizadas. O aumento da área impermeabilizada tem como consequência um aumento do volume escoado superficialmente devido à redução do

volume precipitado que é interceptado pela vegetação. Por outro lado, um maior volume escoado sobre as áreas impermeáveis causa ao sistema fluvial um aumento na frequência das enchentes (Booth, 1991).

Portanto, durante o processo de urbanização, a condição de permeabilidade do solo é substituída por superfícies impermeáveis tais como ruas, telhados, estacionamentos e calçadas, que retêm pouca água, reduzem sua infiltração no solo e aumentam o volume escoado superficialmente em redes e canais (USGS, 2003). Por isso, a impermeabilização de bacias urbanas significa que grande parte da chuva incidente se transforma em escoamento superficial (Goodwin et al., 2003). Essa condição se reflete em alterações nos hidrogramas, onde os eventos de chuva tendem a apresentar um menor tempo de concentração e uma maior vazão de pico. Calhoun et al. (2003), estudando os efeitos da impermeabilização em áreas urbanas, verificaram um aumento considerável do escoamento superficial, enquanto que os fluxos de base foram reduzidos.

Assim, os hidrogramas de vazões em áreas urbanas tendem a ter formas diferentes em relação aos de áreas rurais, como pode ser observado na Figura 1, que apresenta o hidrograma de vazão de duas regiões nos EUA (com áreas semelhantes), onde Mercer Creeck (em verde) é uma área urbana e Newaukum Creeck (em preto) é uma região predominantemente rural. Essas alterações ocorridas nos hidrogramas de vazões em áreas urbanas deverão se refletir em problemas para todo o ambiente, seja ele terrestre ou aquático.

O aumento nas áreas impermeabilizadas, combinado com o sistema de drenagem urbana, pode ocasionar também um aumento no transporte de poluentes pelo escoamento superficial, além de outras conseqüências, como a deformação da calha fluvial provocada pela necessidade desta de se ajustar a um maior volume escoado (Hammer, 1972).

Klein (1979) salientou que os efeitos prejudiciais da urbanização sobre o ecossistema aquático começam a surgir quando a bacia hidrográfica atinge um grau de impermeabilização de aproximadamente 12%. Implicações severas são verificadas quando o grau de impermeabilização ultrapassa o nível dos 30%, na qual os danos ocorrem principalmente devido ao soterramento das comunidades bentônicas, o que para Booth (1991) pode resultar na destruição de habitats aquáticos. Assim, Booth et al. (2001) consideram que as alterações causadas ao ciclo hidrológico devido às ações antrópicas realizadas durante o processo de urbanização afetam diretamente as condições biológicas da calha fluvial.

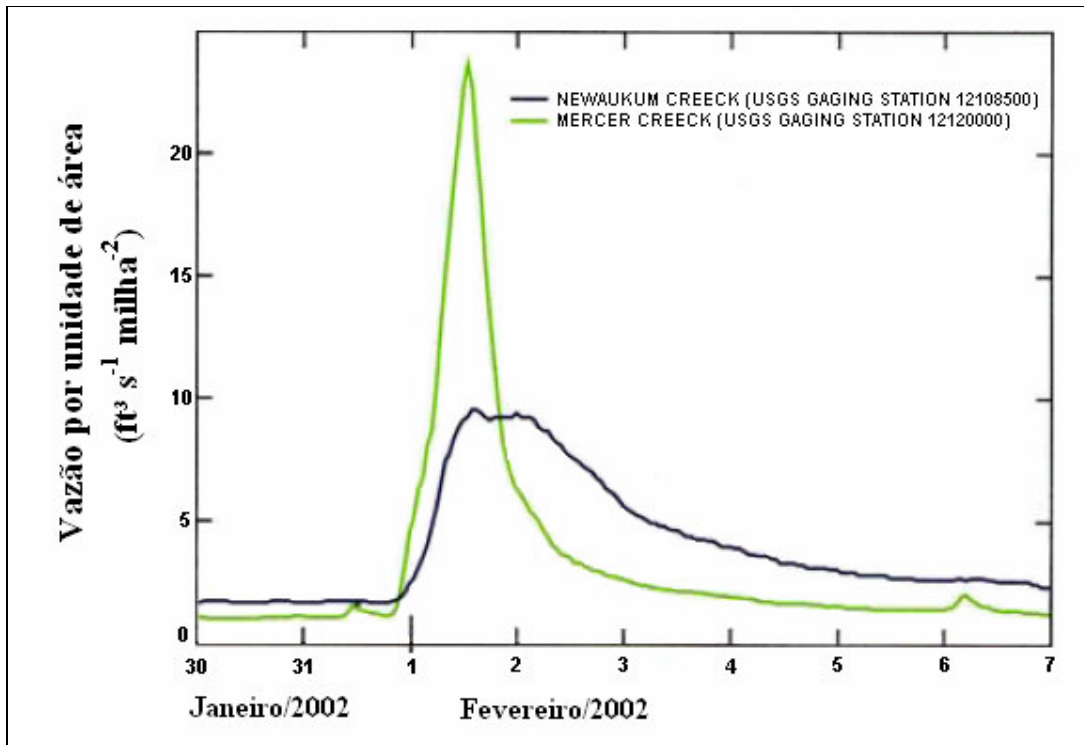


Figura 1 – Hidrograma de vazões em uma região urbana (linha verde) e outra rural (linha preta) nos EUA.
Fonte: USGS (2003)

4.1.2 Resíduos sólidos produzidos em bacias urbanas

Um dos problemas a serem enfrentados em perímetros urbanos consiste na geração de resíduos sólidos. Segundo Baird (2002), grande parte do material que é descartado em áreas urbanas por seus habitantes corresponde simplesmente ao que denominamos “lixo doméstico” ou “resíduo sólido”. Os problemas da produção de resíduos sólidos nos centros urbanos vão além das dificuldades em se adquirir locais adequados para o seu armazenamento. Em situações de expansão ou de rápida renovação das áreas urbanas, é um problema grave a crescente produção de entulho (restos de reformas, de construção civil, etc.), normalmente abandonado em locais impróprios – ditos clandestinos – causando sua degradação e assoreamento dos corpos d’água (Barros & Möller, 1995). Isso porque uma grande parte desses materiais e outros tipos de resíduos sólidos, principalmente em períodos chuvosos, atingem as galerias pluviais e acabam chegando aos corpos d’água. Para Jabur et al. (2001), a densidade demográfica e a educação ambiental da população local têm uma grande influência nos descartes de resíduos sólidos em ruas, parques e praças.

Existem grandes incertezas quanto à quantidade e qualidade dos materiais sólidos que chegam ao sistema de drenagem. A avaliação destas informações é muito limitada no Brasil. Geralmente, conhece-se a quantidade de material sólido coletado em cada área de coleta, mas não se conhece o quanto efetivamente chega à drenagem (Tucci, 2003). No que se refere à qualidade desses resíduos, o assunto é ainda mais preocupante, pois segundo Pedron et al. (2004), a natureza do resíduo sólido descartado é extremamente importante e determinará sua periculosidade em relação ao ambiente.

Segundo VanLoon & Duffy (2000), os materiais que são descartados pela sociedade urbana é uma complexa mistura de muitas substâncias, sendo a natureza dessa mistura de grande diversidade e dependente do padrão de consumo de cada sociedade. Mas, de uma forma geral, sabe-se que os danos causados por esses resíduos sólidos são muito grandes, e vão desde a transferência de metais pesados e nutrientes para a água, até, segundo Poletto et al. (2005), alterações da morfologia fluvial causada pelo depósito desses resíduos sólidos no leito dos rios.

4.1.3 Sedimentos urbanos e recursos hídricos

As alterações impostas pelas ações antrópicas nas áreas urbanas, além de implicações aos aspectos hidrológicos, provocam também sérios problemas de qualidade da água, seja esta superficial ou subsuperficial. Isso ocorre principalmente devido aos dejetos domiciliares ou industriais, líquidos ou sólidos, que são lançados diretamente nos corpos d'água ou que se infiltram através do solo. Para Deletic (2001), as fontes não-pontuais de poluentes são consideradas como as principais causas de alteração da qualidade de água dos cursos d'água em áreas urbanas. Os impactos negativos à qualidade da água são causados principalmente pela presença dos sedimentos que cada vez mais vêm sendo considerados como um poluente importante para os ecossistemas fluviais devido ao impacto negativo que podem causar não só à qualidade da água, mas também à biota aquática (Russell et al., 2001). Segundo Pardos et al. (2004), os sedimentos contaminados são considerados mundialmente como os contaminantes que mais contribuem para a degradação do ecossistema aquático e, portanto, é um problema eminente a ser resolvido para a preservação dos recursos hídricos.

Os sedimentos podem ser definidos como fragmentos de rochas e de solo desagregados pelo processo de intemperismo e erosão. Além das partículas minerais, as partículas orgânicas também são consideradas sedimentos. Quando os sedimentos são

transportados pelo escoamento dentro da calha fluvial passam a ser denominados de sedimentos fluviais (Edwards, 2007).

Em ambientes fluviais são encontrados sedimentos de diferentes tamanhos, natureza mineralógica e composição orgânica. Essas variações são decorrentes de vários fatores, como a geologia, o relevo, o uso do solo, o clima e a ação antrópica de lançamento ou não de efluentes. De uma maneira geral, em regiões próximas às nascentes, a calha fluvial terá uma proporção grande de sedimentos grosseiros compostos por fragmentos de rochas, enquanto que nos trechos inferiores da bacia, é mais comum encontrar-se sedimentos originados da erosão do solo e que são compostos basicamente por partículas que variam de tamanho, entre areia e argila.

A presença de sedimentos orgânicos é mais comum em ambientes lênticos como lagos, devido à decomposição de algas e macrófitas. Também, em trechos de rios que drenam bacias urbanas ocorre uma presença acentuada de sedimentos orgânicos devido ao lançamento dos efluentes domésticos (Rocha & Martin, 2005), sendo estes responsáveis por alterações substanciais na qualidade da água (Gromaire et al., 2001; Chebbo & Gromaire, 2004).

Do ponto de vista da qualidade dos sedimentos, estes são produto de uma composição de partículas primárias como grãos de quartzo ou argilominerais, combinados com a matéria orgânica e óxidos, formando um agregado, conforme ilustração da Figura 2. Os sedimentos que formam agregados se constituem também em complexos microecossistemas com comunidades biológicas ativas e micro-processos químicos que controlam sua estrutura. Para Droppo (2002), o sedimento é um microecossistema individual, representado como uma partícula composta de uma matriz de água, material inorgânico e orgânico (podendo estar presente ou não), com funções ou comportamentos físicos, químicos e biológicos, autônomos e interativos com o meio.

Em áreas urbanas, os sedimentos originados de restos de materiais da construção civil também podem ser frequentemente encontrados nos corpos d'água. Os estudos de Björk (1979) mostraram que as altas concentrações de cálcio encontradas no Lago Paranoá, em Brasília, eram provavelmente devido a sedimentos provenientes da construção civil. Esse tipo de sedimento pode causar desequilíbrios ecológicos, como por exemplo, gerar uma super população de moluscos devido ao aumento das concentrações de cálcio disponível para a formação de suas carapaças. Assim, os sedimentos podem influenciar o desenvolvimento de macroinvertebrados que estão na base da cadeia alimentar e conduzir a modificações de toda a estrutura ecológica (Beasley & Kneale, 2002). Para Pompeu et al.

(2005), alterações ambientais frequentemente iniciam modificações qualitativas na biodiversidade das espécies locais e que, segundo Wolman & Schick (1967), se refletem em todos os organismos aquáticos. Mas os problemas gerados por sedimentos provenientes da construção civil não ficam restritos apenas aos ambientes aquáticos. Estudos mais complexos como os apresentados por Ono et al. (2000) mostraram correlações positivas entre os sedimentos gerados pela construção civil e genotoxicidade (danos causados ao DNA).

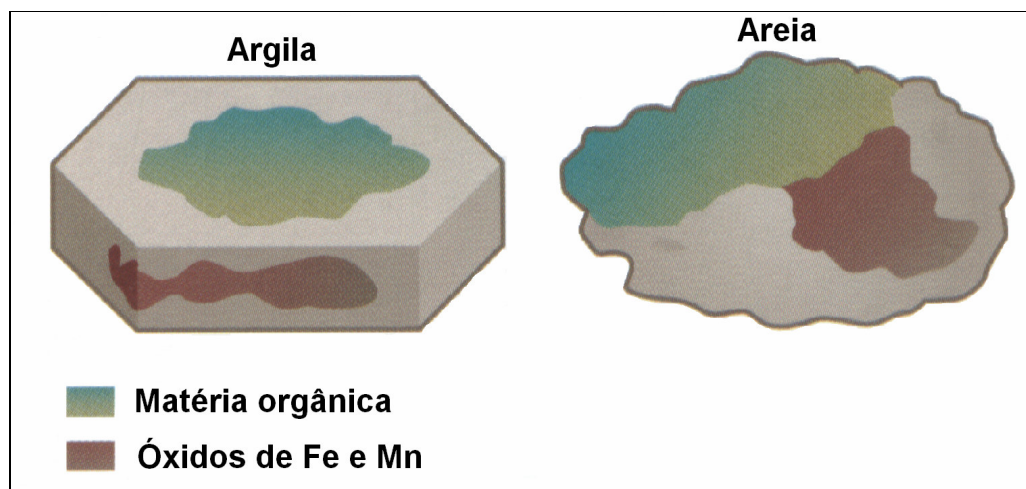


Figura 2 – Esquema representativo de um sedimento composto por uma matriz mineral e agregados (óxidos e matéria orgânica). Adaptado de: Federal Interagency Stream (1998)

De uma forma geral, apesar dos sedimentos urbanos serem encontrados em diferentes contextos na literatura científica, e no passado ter feito referência especialmente aos sedimentos acumulados nas superfícies impermeáveis das ruas pavimentadas, pela conceituação moderna estes representam qualquer sedimento encontrado dentro de um ambiente urbano (Taylor, 2007).

4.2 Fontes de Sedimentos

4.2.1 Fontes de sedimentos em áreas urbanas

Os sedimentos em ambientes urbanos podem ter sua origem em diversas fontes, sendo estas naturais e/ou antropogênicas (Taylor, 2007). Durante o desenvolvimento urbano, o aumento dos sedimentos produzidos pela bacia hidrográfica é significativo, devido às construções, limpeza de terrenos para novos loteamentos, construção de ruas, avenidas e rodovias entre outras causas (Tucci, 2003).

Segundo Charlesworth et al. (2000), a maior parte dos estudos sobre sedimentos em áreas urbanas aponta as áreas impermeáveis e os sistemas de drenagem como os principais locais para o acúmulo de sedimentos e, conseqüentemente, uma fonte destes em períodos chuvosos. O que é reafirmado por Jansson (2002), que define as estradas, rodovias e sistemas de drenagem como as fontes de sedimentos mais importantes em bacias urbanizadas.

Alguns valores referentes à produção de sedimentos quantificados para diferentes categorias de áreas urbanas e tipos de revestimento de estrada encontrados na região noroeste dos Estados Unidos são apresentados no trabalho de Nelson & Booth (2002) e mostrados na Tabela 1. Esse estudo possibilita uma melhor compreensão sobre as principais categorias de uso e ocupação do solo urbano e suas respectivas quantidades de sedimentos produzidas, possibilitando focalizar esforços de controle e gerenciamento nos pontos mais cruciais.

Podem ser mencionadas ainda, todas as atividades que de alguma forma agridem o solo, como a escavação de um terreno para locação de fundações, a abertura de valas para implantação de redes de micro e macrodrenagem e obras civis em geral. Segundo a OMEE (1993), a terraplenagem para construções urbanas e pavimentações, além dos diversos materiais utilizados pela construção civil, tais como tijolos, pedras, areia e concreto, podem ser consideradas umas das principais fontes de sedimentos urbanos.

Tabela 1 - Valores referentes à produção de sedimentos para diferentes categorias de áreas urbanas e tipos de revestimento de estradas encontrada na região noroeste dos Estados Unidos

Categoria de uso do solo	Produção de Sedimentos (t km⁻² ano⁻¹)
Área urbana com baixa densidade residencial	5,0
Área urbana com moderada densidade residencial	32,2
Área urbana com alta densidade residencial	35,0
Área em construção (em obras)	97,0
Área urbana comercial	80,5
Rodovia pavimentada	50,2
Rodovia não-pavimentada e com cascalho	340,0

Modificado de: Nelson & Booth (2002)

4.2.2 Identificação das fontes de sedimentos

Atualmente, poucos estudos têm se preocupado em identificar as fontes de sedimentos em suspensão transportados por rios urbanos. Isso ocorre porque os sedimentos produzidos em áreas urbanas representam fontes de minerais e metais pesados de diferentes origens, podendo ser tanto de fontes litogênicas, como de pedogênicas e antropogênicas (Desenfant et al., 2004). Mas, segundo Owens et al. (2001), para que seja possível um bom gerenciamento dos ambientes urbanos, torna-se necessário que se identifique as principais fontes de sedimentos, e assim, futuramente sejam implementadas estratégias adequadas para o seu controle.

O fluxo de sedimentos em suspensão transportados por um rio normalmente representa uma mistura de sedimentos derivados de diferentes localizações e tipos de fontes dentro da bacia de contribuição (Carter et al., 2003). Para Walling (2005) é muito importante o reconhecimento dessas fontes de sedimentos, uma vez que estas influenciam nos aspectos qualitativos dos sedimentos finos e que, segundo Walling et al. (2002), permitem compreender a dinâmica dos processos de transferência dos sedimentos da bacia vertente para a calha fluvial.

A identificação das fontes geradoras do material carregado pelo escoamento superficial que constitui a chamada carga difusa é extremamente importante para que se possa avaliar corretamente seu potencial poluidor, inferir sobre os impactos gerados pelos

sedimentos e possibilitar com isso a seleção de medidas de controle adequadas para as fontes ativas de produção de sedimentos (Porto, 1995). O reconhecimento da importância das fontes difusas de poluição dos rios, tem direcionado a atenção ao transporte de contaminantes associados aos sedimentos, o que para Russell et al. (2001) tem favorecido o aumento no interesse na identificação dessas fontes através de estudos baseados em traçadores naturais.

Um exemplo disso foram os estudos realizados por Peart & Walling (1986), no qual os autores aplicaram um método simples de identificação de fontes de sedimentos em bacias rurais chamado de *Fingerprinting*. A identificação das fontes de sedimentos foi baseada na comparação das propriedades dos sedimentos em suspensão com as propriedades do material de fontes potenciais (Rowan et al., 2000). Dentro da evolução do método, foi proposto um estudo preliminar das fontes. Desta forma, foram encontrados pequenos grupos de variáveis geoquímicas, capazes de explicar a variabilidade total das fontes. O segundo passo foi classificar as amostras de sedimentos em suspensão a partir de um modelo estatístico multivariado. O trabalho deteve-se na distinção dos sedimentos provenientes do leito dos rios e dos solos superficiais, obtendo bons resultados mas com uma certa limitação na aplicabilidade do método.

Já os pesquisadores Yu & Oldfield (1989) deram um passo fundamental para a evolução dos métodos diretos de identificação das fontes de sedimentos, propondo um modelo estatístico multivariado para a análise de propriedades dos sedimentos provenientes de seis diferentes fontes. O foco principal do trabalho foi desenvolver uma modelagem, a qual forneceu um método seqüencial para a identificação das fontes de sedimentos. Primeiramente, o trabalho procurou (1) separar estatisticamente as fontes através de parâmetros discriminantes em uma análise de cluster e, posteriormente, (2) desenvolveu um modelo de regressão multivariado, com uma rotina de minimização dos erros pelo método dos mínimos quadrados. Os autores utilizaram misturas artificiais de sedimentos, com composições de diversas fontes, para avaliar a capacidade do modelo em separar corretamente as diferentes proporções que contribuem para os sedimentos em suspensão. Os resultados mostraram que o procedimento matemático utilizado ofereceu um método prático e eficiente para estabelecer as relações entre os sedimentos em suspensão e as múltiplas fontes envolvidas. Este trabalho elucidou o fato de que cálculos quantitativos são mais úteis do que descrições puramente qualitativas, permitindo identificar quais fontes estão contribuindo para a descarga sólida no rio e quanto de material está saindo destes locais (Minella, 2003).

E com esses estudos sedimentou-se o conceito de *Fingerprinting*, que tem como princípio básico que diferentes fontes potenciais de sedimentos podem ser caracterizadas (ou *fingerprinted*) usando um número de propriedades físicas e químicas, onde comparações dessas propriedades com informações equivalentes das amostras de sedimentos em suspensão permitem identificar a relativa importância das diferentes fontes potenciais a serem determinadas (Walling & Woodward, 1995; Walling, 2005). Assim, com a coleta de amostras de sedimentos em suspensão e amostras das possíveis fontes de sedimentos da área de contribuição, é possível comparar as suas propriedades entre os *fingerprintings* existentes nas amostras. Carter et al. (2003) demonstraram em seus estudos que verificações estatísticas compostas de *fingerprintings* têm sido utilizadas com sucesso para identificar as principais fontes de sedimentos suspensos.

A validade da composição técnica do *Fingerprinting* depende de se aceitar que as propriedades medidas nos sedimentos em suspensão possam ser comparadas diretamente com as mesmas propriedades das fontes potenciais de sedimentos, utilizando-se de propriedades conservativas. Entretanto, muitas substâncias, tal qual constituintes orgânicos e um grande número de metais pesados, podem ser introduzidos em um rio através de fontes pontuais (Carter et al., 2003).

Muitos estudos têm mostrado que vários rios são enriquecidos com nutrientes e contaminantes, e isso afeta o uso efetivo da composição do *Fingerprinting*, já que algumas propriedades podem não refletir a fonte original dos sedimentos. Carter et al. (2003) expõe que por esta razão diferentes composições de *fingerprinting* têm sido empregadas no empenho em se identificar as contribuições relativas das fontes de sedimentos em áreas urbanas. Em suma, o uso do método de *Fingerprinting* ficará restrito a se encontrar variáveis que sejam representativas de cada fonte e portanto capaz de diferenciá-las, já que variáveis com características similares entre elas não serão capazes de proporcionar resultados conclusivos.

Além da seleção das variáveis que serão utilizadas nos estudos, para que as amostras dos sedimentos das fontes potenciais possam ser utilizadas pelo método de *Fingerprinting*, deve-se realizar previamente as correções das diferentes composições das frações granulométricas dessas amostras para que esta se assemelhe com as amostras de sedimentos em suspensão, já que esta característica desempenha uma grande influência sobre as concentrações de metais presentes nos sedimentos (Horowitz, 1991).

Um problema relatado por Walling (2005) é que os procedimentos utilizados para as investigações de fontes de traçadores necessitam de uma quantidade suficiente de massa

seca de amostras para permitir que todas as propriedades dos sedimentos possam ser analisadas, o que nem sempre é possível. Por isso, durante esse tipo de estudo, é necessário um maior empenho em se obter quantidades de amostras que sejam capazes de fornecer material suficiente durante as análises das concentrações das variáveis presentes nos diferentes tipos de amostras.

4.2.3 Utilização do *Fingerprinting* em bacias urbanas

A complexidade dos processos erosivos e deposicionais dos sedimentos em bacias urbanas tornam seus estudos difíceis, e isso desperta o interesse de poucos pesquisadores dispostos a estudar esse tipo de ambiente. Mesmo assim, esses trabalhos são importantes para a identificação dessas fontes, e, segundo Charlesworth et al. (2000), os fatores que podem ilustrar as principais dificuldades desses estudos são:

- O grande número e a variedade de fontes de sedimentos finos e poluentes dentro de ambientes urbanos;
- Os períodos esporádicos na qual a construção civil libera pulsos de sedimentos em áreas urbanas ou em urbanização.

Outros fatores também podem dificultar os estudos de *Fingerprinting* em áreas urbanas, dentre elas o *first flush*, ou carga de lavagem, que ocorre no início das chuvas, e o material acumulado nas ruas e redes de drenagem que é transportado para os corpos d'água. Para Ashley et al. (1992), essas cargas podem variar dependendo da:

- Contribuição da área impermeável da bacia;
- Intensidade da chuva;
- Período seco antecedente;
- Limpeza das redes de drenagem;
- Localização e tipo de rede de drenagem (pluvial e esgoto);
- Gradiente da rede de drenagem.

Dentre os estudos realizados em ambientes urbanos, Trimble (1997) procurou quantificar a contribuição de fontes de produção de sedimentos em uma bacia hidrográfica localizada em San Diego, Califórnia. A bacia estudada caracterizava-se por apresentar uma rápida expansão urbana (na faixa de 50% de sua área) e verificou-se que 67% do total da produção de sedimentos foram originados pela erosão na calha fluvial.

Já em um outro trabalho realizado em uma bacia mista (urbana e rural), também sob rápida expansão urbana, Nelson & Booth (2002) verificaram que a contribuição da erosão na calha fluvial para a produção de sedimentos era de aproximadamente 20%.

Em estudos mais recentes em bacias mistas (urbana e rural), como os apresentados por Carter et al. (2003) para os rios Aire e Calder na Inglaterra, concluiu-se que de 43 a 84% dos sedimentos em suspensão eram produzidos pelos depósitos fluviais, 19 a 22% eram originários das estradas, e que de 14 a 18% eram resultantes dos sistemas de tratamento de esgoto.

Assim, os diferentes estudos mostraram que bacias hidrográficas em diferentes estágios de urbanização e com diferentes características poderão resultar em diferentes contribuições relativas das fontes de sedimentos. Apesar das dificuldades anteriormente apresentadas, a identificação das fontes de sedimentos em um ambiente urbano deverá, quando utilizada de forma combinada com os procedimentos tradicionais de determinação da presença de contaminantes nos sedimentos, contribuir de forma expressiva para o controle da poluição causada pelos sedimentos.

4.3 Estudos Baseados nas Digestões Totais dos Sedimentos

Embora sejam utilizados erroneamente como sinônimos, os termos contaminação e poluição não têm o mesmo significado: a contaminação por algum elemento ocorre quando há aumento de suas concentrações em relação às concentrações naturais; o termo poluição refere-se ao aumento dessas concentrações em quantidades que afetam os componentes bióticos do ecossistema, comprometendo sua funcionalidade e sustentabilidade (Alloway, 1995). Existem diversos íons ou compostos, de natureza orgânica ou inorgânica, que podem contaminar e posteriormente poluir o solo, as águas superficiais, subterrâneas ou sedimentos (Meurer, 2004).

A presença de poluentes e contaminantes associados aos sedimentos afeta diretamente a qualidade da água para consumo humano e industrial, especialmente pelos mecanismos de sorção entre os sedimentos e os metais pesados (Horowitz, 1991) e poluentes orgânicos como benzenos, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos (Blunden & Evans, 1990). Os poluentes associados aos sedimentos podem ser novamente liberados dos sedimentos ao ocorrerem alterações nas características do ambiente, tais como pH e Eh. Sendo assim, atualmente é grande a atenção que tem sido dispensada aos estudos de qualidade dos sedimentos.

4.3.1 Tipos de poluentes urbanos

Os poluentes em áreas urbanas variam muito, desde compostos orgânicos a metais altamente tóxicos. Três grupos de contaminantes são freqüentemente identificados em sedimentos aquáticos urbanos e por isso pertencem aos grupos que formam os *Guidelines*, ou valores de referência, para os sedimentos conforme a sua toxicidade sobre a biota aquática: elementos traço, hidrocarbonetos e compostos organoclorados (Metre & Mahler, 2003).

Os elementos traço, especialmente os chamados “metais pesados”, estão entre os poluentes mais freqüentemente encontrados no ambiente e sua ocorrência em águas e biota indica a presença de fontes que podem ser naturais e/ou antropogênicas (Foster & Charlesworth, 1996; Singh et al., 2005). Segundo Baird (2002), estes elementos possuem densidades altas em comparação com outros materiais comuns, muitos deles representam riscos à saúde humana e sua fixação final ocorre em solos e sedimentos. Em contraste com

os poluentes orgânicos, os metais pesados não são biologicamente ou quimicamente degradados, e assim poderão tanto se acumular localmente como serem transportados por longas distâncias (Marchand et al., 2006).

Para Porto (1995), os metais pesados, como o cádmio, o cobre, o cromo, o chumbo, o mercúrio, o níquel, o zinco e, ainda, o arsênio, o cobalto e o selênio, fazem parte de um grupo de elementos químicos que aparece com bastante frequência em áreas urbanizadas. Segundo Banerjee (2003), chumbo e cádmio são dois elementos frequentemente estudados em sedimentos urbanos, mas muita atenção deve ser dada também a outros elementos traço, tais como Cr, Cu, Zn e Ni, que também são normalmente encontrados em ambientes urbanos. Para Gromaire (2001), os metais mais impactantes e comuns em áreas urbanas são Cd, Cu, Pb e Zn. Para Horowitz (1995), o próprio sedimento é um poluente, já que muitos elementos traço, tal qual cobre, zinco, cádmio, cromo, chumbo e níquel, frequentemente detectados em escoamentos de pavimentos urbanos, estão associados (sorvidos) a esses sedimentos.

O arsênio é um semimetal que também é comumente encontrado em áreas urbanas, e a sua toxicidade depende principalmente de sua forma molecular e do seu estado de oxidação (Sánchez-Rodas et al., 2005). O arsênio possui uma maior tendência para formar ligações iônicas, ao invés de covalentes, devido a seu maior caráter metálico (Baird, 2002).

De uma forma geral, algumas substâncias são normalmente utilizadas para diferentes funções no ambiente urbano, tais como inseticidas e fertilizantes, tornando-se posteriormente poluentes para esse mesmo meio. Em outras situações, o poluente pode ser um subproduto derivado de outras substâncias. Este é o caso do chumbo, que é proveniente das emissões de automóveis (queima de combustível) e óleos originados de vazamentos de veículos automotores. Os materiais particulados que se depositam nas ruas e rodovias, geralmente chamados de poeira ou sedimentos de ruas, são poluentes significantes nas áreas urbanas porque eles contêm altos níveis de metais tóxicos e contaminantes orgânicos, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Hopke et al., 1980; Fergusson & Kim, 1991; De Miguel et al., 1997; Li et al., 2001). Todos esses poluentes e a fuligem resultante das emissões de gases dos veículos, das indústrias e da queima de resíduos, se depositam nas superfícies impermeabilizadas e posteriormente são lavados pela chuva e, assim, a água resultante desta lavagem chega aos rios contaminada.

Destacam-se também as substâncias como os Fenóis, Solventes e os PCB's (Policloreto de bifenila) que constituem um grupo de produtos químicos industriais organoclorados (Baird, 2002). Além dessas substâncias, são considerados como

contaminantes os resíduos orgânicos que contêm nutrientes (N e P) e que favorecem o desenvolvimento de várias espécies de microorganismos que podem ser patogênicos. Os principais microrganismos encontrados nos resíduos orgânicos são bactérias, fungos, protozoários, actinomicetes, algas e vírus.

4.3.2 Fontes de poluentes urbanos

O ambiente urbano cria uma grande e complexa mistura de poluentes que podem ser advindos de fontes mais comumente encontradas nesses locais, ou mesmo importadas de outras áreas próximas ou ainda muito afastadas, como pode ser observado na Figura 3. Assim, os metais presentes no ambiente aquático podem ser derivados de variadas fontes naturais e antropogênicas (Dawson & Macklin, 1998).

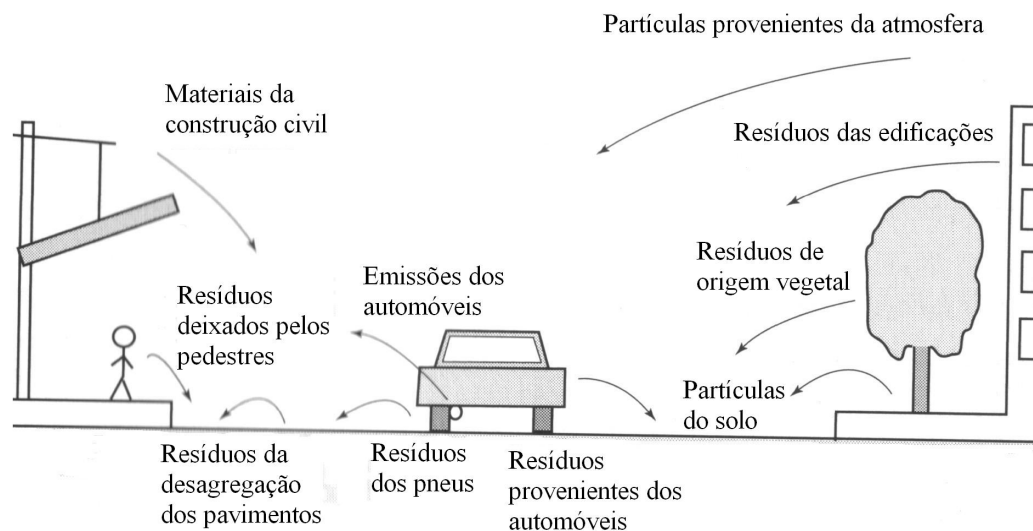


Figura 3 – Fontes de sedimentos e/ou poluentes em áreas urbanas. Adaptado de: Taylor (2007)

Em países em desenvolvimento, onde o tratamento de esgotos é ineficiente ou quase não existe, o lançamento direto de cargas orgânicas e inorgânicas é um grande fator contaminante para o ecossistema aquático. Para a OMEE (1993), a fonte primária de sedimentos contaminados quimicamente é a água residual das descargas industriais e municipais, além do escoamento superficial resultante das precipitações nas cidades e nas áreas agrícolas.

Muitos estudos ao redor do mundo têm identificado as principais fontes de contaminantes associados a locais com intenso tráfego veicular (Charlesworth et al., 2003).

Segundo Adachi & Tainosho (2005), é bem conhecido que os sedimentos de ruas e estradas são fontes de metais e outros contaminantes no meio ambiente urbano. Além disso, em áreas urbanas, o fluxo de veículos por áreas impermeáveis tende a concentrar os metais que deverão ser transportados para a rede de drenagem durante os eventos de chuva. Brown & Peake (2006) concluíram em seus estudos realizados em uma bacia urbana que os sedimentos depositados nas ruas e os efluentes das estações de tratamento de esgoto foram as principais fontes de metais pesados que aportavam nos cursos d'água, concordando com os estudos anteriores de Gromaire et al. (2001) e Pardos et al. (2004).

Além disso, em trechos de rios que atravessam bacias urbanas, o potencial poluidor dos sedimentos é ainda maior devido à presença adicional de poluentes orgânicos e biológicos oriundos do lançamento de esgotos domésticos sem tratamento e do efeito de “lavagem” (*first flush*) das ruas e calçadas pelo escoamento superficial. Os estudos de Rocher et al. (2004) em Paris possibilitaram a averiguação de que uma grande quantidade de poluentes se acumulava nos sistemas mistos de drenagem (pluvial + cloacal) durante os períodos secos, o que cria um tipo de depósito ou fonte de poluentes em áreas urbanas.

Os poluentes originados nas fontes supracitadas também podem se acumular no leito dos rios ou em depósitos de sedimentos, dando origem a uma nova fonte de contaminantes. Segundo Bird et al. (2003), os íons metálicos contidos nos sedimentos da calha fluvial podem ser remobilizados para o ambiente.

Portanto, o enriquecimento de elementos como Zn, Cr, Cu, Pb e Ni é geralmente indicativo de desenvolvimento urbano (Souza et al., 2003). Metais como o chumbo, o cádmio e o cobalto, podem ser encontrados em bacias urbanas, mesmo sendo não-industriais, pois estas possuem oficinas e depósitos, além de um tráfego intenso nas vias principais. Existem ainda outras possíveis fontes de contaminação, como no caso do chumbo, que está presente em baterias, soldas, combustíveis e tintas, ou do cádmio, que ocorre em baterias, pigmentos, plásticos e cigarros, e até mesmo o cobalto, que é encontrado em algumas tintas e eletrodomésticos (CDC, 2003). Segundo Banerjee (2003), em áreas de Delhi (Índia) com alta densidade de tráfego, foram encontradas altas concentrações de Zn, devido a fontes como pneus, óleos lubrificantes e corrosão das partes galvanizadas dos veículos. Para Jaffé et al. (2003), contribuições antropogênicas elevando as concentrações de Pb em áreas urbanas foram encontradas principalmente nos escoamentos superficiais de ruas. Por outro lado, metais como Zn e Cu são encontrados com frequência em esgotos domésticos, o que indica a contribuição antropogênica de metais pesados para o aumento das concentrações adsorvidas nos sedimentos (Miyazawa,

1996). Na Tabela 2 pode-se observar um resumo geral das principais fontes de alguns metais em bacias urbanas e os seus graus de toxicidades.

Estudos ainda mais aprofundados sobre as fontes de poluentes em áreas urbanas apontam até mesmo para as coberturas das obras civis. Gromaire et al. (1999) mostraram que, embora o escoamento dos telhados tenha uma pequena combinação com partículas finas e matéria orgânica, estes se tornam uma fonte de metais devido à corrosão das partes metálicas do telhado. Segundo Chebbo & Gromaire (2004), o uso de zinco, chumbo e cobre em telhados na periferia de Paris são altamente prejudiciais à qualidade da água do escoamento superficial. No Brasil, não é uma prática corrente a utilização desses tipos de coberturas metálicas em áreas residenciais, com exceção do zinco.

Tabela 2 - Grau de toxicidade e fontes de alguns metais e arsênio encontrados em áreas urbanas

Metais e As	Toxicidade	Origens
Chumbo (Pb)	Alta	Soldas, baterias, tintas, gasolina, encanamentos e queima de combustíveis fósseis.
Cádmio (Cd)	Média - Alta	Baterias, pigmentos, galvanizações, plásticos e desgaste de pneus.
Cobalto (Co)	Média - Alta	Pigmentos, fertilizantes, tintas, porcelana, metais sanitários, eletrodomésticos e queima de carvão e óleo.
Zinco (Zn)	Baixa - Média	Tintas especiais (anti-incrustantes), materiais galvanizados, derramamento de óleo, fluídos hidráulicos e desgaste de pneus.
Cobre (Cu)	Baixa	Tintas especiais (anti-incrustantes), fertilizantes em geral (líquidos e sólidos), algicidas, pigmentos, anodização de alumínio, indústrias cerâmicas e micronutrientes.
Cromo (Cr)	Alta (Cr ⁶⁺) Baixa (Cr ³⁺)	Metalúrgicas, indústrias de produtos químicos e curtumes.
Níquel (Ni)	Média – Alta	Asphaltenes, queima de combustíveis fósseis, uso em mineração e fundição de metais.
Arsênio (As)	Alta	Manufaturas de vidros, esmaltes, tintas, tecidos e couros, produtos agrícolas como inseticidas, formicidas, herbicidas e preservativos de madeira.

Adaptado de: Darrie (2001); CDC (2003); Charlesworth et al. (2003); Gontijo & Bittencourt (2005); Golding (2006); Santos et al. (2006)

4.3.3 Riscos dos contaminantes aos organismos vivos

A exposição humana aos vários contaminantes que hoje são lançados ao meio ambiente pode provocar vários tipos de doenças e reações diversas nos organismos vivos. Assim, para o Instituto de Meio Ambiente do Canadá (Environment Canada, 2003a), a presença de sedimentos contaminados, além de implicações negativas para qualidade da água, pode alterar o equilíbrio do ecossistema aquático através da eutrofização, ou seja, um aumento da disponibilidade de nutrientes (especialmente do fósforo), causando um aumento na produção da biomassa vegetal (algas e macrófitas). Essa condição, associada ao fluxo de material orgânico (efluentes domésticos), terá como maior consequência a redução do oxigênio dissolvido na água, e com isso também haverá uma diminuição de uma parte importante das espécies que compõem a biota aquática, como peixes e macroinvertebrados. Para Banerjee (2003), os sistemas urbanos são altamente sofisticados e complexos, e a contaminação com metais pesados causa uma maior preocupação devido a sua toxicidade e a eminente ameaça à vida humana e ao ambiente. Segundo Walker et al. (1999), metais pesados como cobre, chumbo e zinco são particularmente preocupantes em áreas urbanas devido a sua toxicidade para organismos aquáticos e persistência no ambiente.

Para o Instituto de Meio Ambiente do Canadá (Environment Canada, 2003b), os sedimentos contaminados que foram depositados no fundo de lagos e rios representam um fator de risco ao ecossistema aquático. Esses sedimentos servem de habitat para uma grande faixa de organismos bênticos (organismos que habitam e/ou se alimentam no fundo de ecossistemas aquáticos) e epibênticos (animais ou plantas que vivem sobre o fundo do mar ou de lagos), e acaba expondo-os a certas substâncias que representam um risco potencial para a saúde desses organismos. Segundo Goyette et al. (1988), pesquisas de campo identificaram efeitos sutis causados pelos metais presentes nos ambientes aquáticos, tais como o desenvolvimento de tumores e outras anomalias em peixes que se alimentam no fundo de ambientes aquáticos poluídos.

Os recursos biológicos que podem ser potencialmente impactados por sedimentos contaminados atingem uma longa faixa do ecossistema aquático. E, assim, nela estão inclusos os organismos que podem ser impactados diretamente como os bentônicos, e organismos que podem sorver contaminantes liberados dos sedimentos para a coluna d'água, e/ou conforme Gonçalves (2006) através do consumo de organismos bentônicos. Singh et al. (2005) mostraram que os metais podem ser tanto adsorvidos nos sedimentos

quanto acumulados em organismos bentônicos, chegando, algumas vezes, até níveis tóxicos para esses indivíduos.

Desta forma, os sedimentos contaminados afetam diretamente os organismos bentônicos, tais como insetos, vermes, moluscos e peixes, que passam uma grande parte do ciclo de vida dentro ou sobre os sedimentos, mas também podem afetar outras formas de vida que se alimentam desses organismos (Environment Canada, 2003a). Portanto, existem os seres que sofrem os impactos indiretamente, tais como os consumidores não-aquáticos (humanos e todos os organismos silvestres), que estão no topo da cadeia alimentar (OMEE, 1993). Baird (2002) relatou que muitos organismos aquáticos podem bioacumular metais pesados, dentre eles, as ostras e mexilhões que podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maiores que os das águas nas quais habitam.

Não apenas o ambiente aquático sofre diretamente os efeitos dos contaminantes presentes nos sedimentos, pois estudos realizados em Deli (Índia) mostraram que as crianças que sofrem exposição aos sedimentos contaminados das ruas acabam contaminadas, já que as mesmas são suscetíveis a colocar as mãos na boca (Banerjee, 2002). Segundo Akhter & Madany (1993), em Barém foram encontradas altas concentrações de Pb no sangue de crianças expostas a esse tipo de contaminação. Segundo Baird (2002), o aumento das concentrações de arsênio em uma região da Bulgária triplicou o número de defeitos congênitos em crianças nascidas de mulheres que residiam nesta área.

O Centro de Prevenção e Controle de Doenças dos Estados Unidos da América (CDC, 2003) relatou o aumento de concentrações de metais tipicamente encontrados em espaços urbanos nos indivíduos estudados, e alertou que isso pode causar aumento da pressão arterial, anemia, lesões no rim, lesões no sistema nervoso, paralisias, problemas nos ossos de crianças, edemas e fibroses pulmonares, cânceres, cardiopatites e dermatites. Além disso, segundo Adachi & Tainosho (2005) esses contaminantes associados aos sedimentos urbanos podem causar problemas de genotoxicidade e diferentes tipos de alergias.

Assim, a exposição e a contaminação de humanos por poluentes acaba sendo um reflexo de suas próprias ações no meio em que vivem, e o contato com os sedimentos contaminados é bom um exemplo disso. Pode-se observar isto na Figura 4, na qual apresenta de forma simplificada as principais vias de exposição humana aos sedimentos contaminados, ficando claro que o contato pode ser tanto diretamente por inalação e/ou ingestão dessas partículas, ou indiretamente através do consumo de peixes e outros organismos aquáticos que tiveram contato com esses sedimentos contaminados.

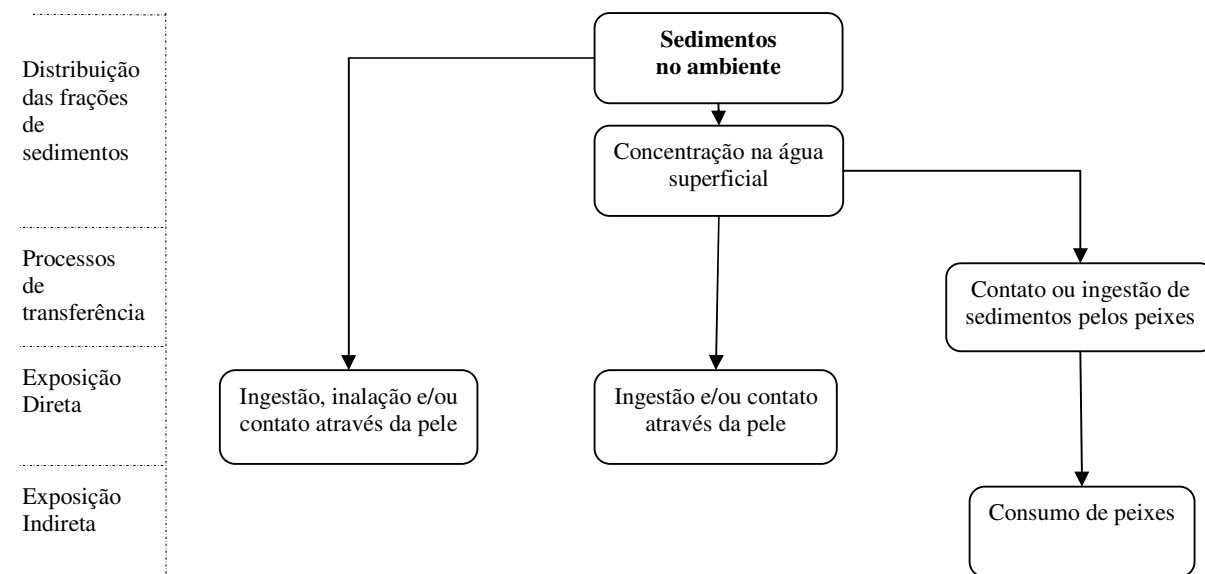


Figura 4 - Organograma de distribuição e contato do ser humano com sedimentos.
Adaptado de: Swartjes (1999)

4.3.4 *Guidelines* para a avaliação da qualidade de sedimentos

Em estudos de qualidade ambiental, é necessário avaliar as concentrações de metais com respeito a valores de referência ou *Guidelines*, possibilitando uma avaliação da extensão da poluição e seus possíveis impactos ecológicos. Segundo CCME (1995), os *Guidelines* são limites numéricos ou recomendações narrativas para dar suporte ou conservar designados usos do meio ambiente aquático. Segundo OMEE (1993), o propósito dos *Guidelines* de qualidade de sedimentos é proteger o ambiente aquático, propondo níveis seguros para concentrações de metais, nutrientes (substâncias que promovem o crescimento do fitoplâncton) e compostos orgânicos presentes nesses sedimentos.

Historicamente, devido à necessidade de orientar o destino ou gerenciar materiais originados de dragagens, inúmeras agências internacionais desenvolveram ou estão desenvolvendo critérios para a qualidade dos sedimentos. O primeiro *Guideline* em sedimentos foi desenvolvido pela *Federal Water Quality Administration* e adotado pela *United States Environmental Protection Agency* (U.S.EPA) em 1973. Os critérios incluíam sete parâmetros de avaliação (Tabela 3) e se algum valor numérico fosse excedido, o sedimento era classificado como poluído e deveria ser tratado.

Tabela 3 – *Guideline* para classificação de poluição dos sedimentos desenvolvido pela U.S. EPA (concentração total em $\mu\text{g g}^{-1}$)

	Não poluído (menor que)	Moderadamente poluído	Muito poluído (maior que)
Arsênio	3	3 - 8	8
Cádmio	-	-	6
Cromo	25	25 - 75	75
Níquel	20	20 - 50	50
Cobre	25	25 - 50	50
Chumbo	40	40 - 60	60
Zinco	90	90 - 200	200

Adaptado de: USEPA (1977)

Mais recentemente, o *Ontario Ministry of the Environment and Energy* (OMEE, 1993) desenvolveu um *Guideline* com três níveis de efeitos ecotoxicológicos, sendo esses baseados em efeitos crônicos e de longo prazo sobre os organismos bênticos. As concentrações de alguns elementos fixadas por essa agência podem ser observadas na Tabela 4. O nível médio é obtido entre a soma dos dois limites apresentados e devem ser multiplicados por 0,5. Esse *Guideline* recomenda limites para contaminantes individuais e a preocupação do seu desenvolvimento foi baseada nos efeitos dessas substâncias na biota associada aos sedimentos (organismos bentônicos), o que é considerado o ideal por Lijzen et al. (2001).

Para se formular esses critérios ou limites são realizadas comparações entre sedimentos contaminados de uma determinada localização e seus respectivos *backgrounds*, que são considerados como o material de referência local, já que os níveis de contaminação são aceitáveis devido à presença de organismos indicadores, ou seja, organismos adaptados a essas concentrações naturais (Mudroch & Azcue, 1995).

Entre os parâmetros apresentados, pode-se observar que esse *Guideline* fornece limites para a concentração de carbono orgânico total, o que é um bom diferencial, já que outros *Guidelines* não contemplam essa variável.

Tabela 4 – *Guideline* de qualidade de sedimentos do *Ontario Ministry of the Environment and Energy* para nutrientes, metais, e compostos orgânicos (concentração total em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco)

	Nível de efeito: baixo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nível de efeito: severo ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Carbono orgânico total		
(COT): % do peso seco	1	10
Arsênio	6	33
Cádmio	0,6	10
Cromo	26	110
Cobre	16	110
Chumbo	31	250
Níquel	16	75
Zinco	120	820
Cobalto	-	50

Adaptado de: OMEE (1993)

Já na Holanda, que tem uma longa história de políticas de proteção de solos e sedimentos desde 1962, os *Guidelines* foram reformulados em meados dos anos 90, introduzindo métodos ecotoxicológicos e considerando também o potencial humano de exposição aos contaminantes (Bird et al., 2003; Lee et al., 2005).

Os critérios estabelecidos pelo *Guideline* holandês têm sido adotados por muitos países da Europa e usados em numerosos estudos de poluição por metais em diversos países como meio de avaliação dos níveis de contaminação (Macklin & Klimek, 1992; Visser, 1993; Macklin et al., 2003; Bird et al., 2003; Lee et al., 2005). Isso porque o *Guideline* holandês foi empregado em inúmeras bacias e estudos, se estabelecendo com limites que já foram amplamente testados (Bird et al., 2003).

Na Tabela 5, são apresentados alguns valores de referência estabelecidos pelos critérios do VROM (2000) para os elementos de interesse em estudos de áreas urbanas.

Tabela 5 – *Guideline* holandês para concentrações totais de metais e As ($\mu\text{g g}^{-1}$) contidas em sedimentos, com valores de referência limite e de intervenção

	Concentração limite ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração de intervenção ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Arsênio	29	55
Cádmio	0,8	12
Cromo	100	380
Níquel	35	210
Cobre	36	190
Chumbo	85	530
Zinco	140	720
Cobalto	9	240

Adaptado de: VROM (2000)

Quando as concentrações dos poluentes associados aos sedimentos ultrapassarem os limites de severo ou intervenção, estes devem ser considerados altamente contaminados e sugere-se o controle da fonte e a limpeza desses sedimentos (OMEE, 1993). Além de que, concentrações acima desses limites, podem potencialmente eliminar a maioria dos organismos bentônicos.

Mas deve-se salientar que não é suficiente que se classifique os poluentes dentro dos valores de referência, tais como “baixo ou limite” e “severo ou de intervenção”, pois

esses resultados precisam ser melhor avaliados. Isso porque os efeitos causados aos organismos vivos por concentrações dentro da mesma faixa de classificação (entre os limites inferiores e superiores), mas que estejam próximos aos limites inferiores, produzirão efeitos diferentes dos causados pelas concentrações próximas aos limites superiores (Poletto & Gonçalves, 2006).

Mais recentemente, o Brasil, através do Ministério do Meio Ambiente, editou uma resolução para materiais dragados em águas jurisdicionais brasileiras, a Resolução CONAMA nº 344 de 25 de março de 2004, visando estabelecer diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado e o gerenciamento da sua disposição em terra.

Ficou estabelecido que os valores devem ser comparados com os definidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB do estado de São Paulo, e publicado no Diário Oficial da União em 26 de outubro de 2001, até que sejam estabelecidos novos valores de referência em âmbito nacional (CONAMA, 2004).

Assim, foram fixados dois níveis ou limites para o material a ser dragado:

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

De uma forma geral, como a resolução se baseou em referências internacionais, como as canadenses e americanas, esta acaba reproduzindo os mesmos conceitos e recomendações, como por exemplo a adoção dos valores de background local, ou seja, obtidos na área de estudo. Os valores de referência dessa Resolução para alguns elementos são apresentados na Tabela 6.

Apesar de sua grande utilidade em estabelecer parâmetros para se avaliar a qualidade dos sedimentos, todos os *Guidelines* possuem várias limitações. Em Giesy et al. (1990), sugere-se que a maior limitação desses critérios é a falta de informações toxicológicas agregadas aos limites estabelecidos, o que nos estudos canadense e holandês, procurou-se implementar com novas técnicas e informações geradas em seus diversos estudos. E, para o Environment Canada (2003a), entre as limitações dos *Guidelines*, estão as que estes não são desenvolvidos para muitos elementos químicos, além da dificuldade de se identificar impactos químicos específicos, ou seja, por substâncias específicas.

Tabela 6 – Valores de referência para sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) estabelecidos pela Resolução CONAMA n° 344/2004

Metais Pesados e Arsênio ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade do material seco)	
	Nível I	Nível II
As	5,9	17
Cd	0,6	3,5
Pb	35	91,3
Cu	35,7	197
Cr	37,3	90
Ni	18	35,9
Zn	123	315

Adaptado de: CONAMA (2004)

Segundo Mudroch & Azcue (1995), a maior objeção imposta aos *Guidelines* é a sua falta de universalização, pois estes são completamente específicos ao local de sua criação. Para Poletto & Gonçalves (2006), a especificidade de cada valor de referência fica nítida ao se comparar os valores limites estabelecidos pelo *Guideline* Holandês com os propostos pelo Canadense. Os valores encontrados para estudos na Holanda são muito altos em comparação aos do Canadá, isso devido, principalmente, às diferenças mineralógicas de cada região, e possibilitando um bom exemplo de como é extremamente arriscado utilizar-se de estudos produzidos em outras regiões ou países.

Para melhorar a avaliação dos níveis de metais encontrados nas áreas de estudo é muito importante a utilização de valores de *background* locais. Estes podem ser obtidos através de amostras compostas coletadas em áreas vegetadas sem alterações antrópicas ou do fundo de lagos, ou seja, áreas que não foram afetadas por descargas de contaminantes e portanto preservam as características originais do local (OMEE, 1993). As concentrações totais de metais contidas nesses sedimentos possibilitam uma informação importante sobre os níveis originais (Buykx et al., 2000). A utilização de concentrações dos *backgrounds* pode ser útil tanto para comparações entre os resultados de estudos em áreas degradadas, quanto para a tomada de decisões quanto a remediação de áreas contaminadas ou potencialmente contaminadas.

No caso do estudo de metais, a vantagem na obtenção do *background* está na indicação das concentrações que ocorrem de forma natural na área em estudo. Segundo

OMEE (1993), se a concentração de contaminantes dos sedimentos exceder os níveis mais baixos dos *Guidelines*, estas devem ser comparadas primeiramente com os valores do background do local em estudo. Para Hursthouse (2001), o não reconhecimento dos valores de *background* local poderá sub ou superestimar a significância dos níveis de contaminação. Entre as desvantagens na utilização apenas dos valores do *background* está a falta de parâmetros ecotoxicológicos que poderão afetar os organismos (OMEE, 1993).

Mesmo com todos os esforços voltados para a criação de valores de referência capazes de preservar os organismos vivos nos mais diversos tipos de ambientes, estes não são capazes de prevêr a dinâmica dos poluentes associados aos sedimentos dentro dos ecossistemas aquáticos e, portanto, torna-se necessário que estudos mais aprofundados como os de especiação sejam empregados.

4.4 Aplicação da Metodologia de Extração Sequencial

Os processos físico-químicos de sorção e dessorção, que ocorrem entre os sedimentos e os metais, sofrem a influência direta do meio aquoso, destacando-se principalmente os parâmetros de pH e Eh, como os que possuem maior influência sobre esses processos. Para VanLoon & Duffy (2000), em ambientes aquáticos, a distribuição das espécies dos elementos químicos depende de fatores que incluem o pH, o Eh, a natureza e a disponibilidade de ligantes. Dependendo das condições físico-químicas, tais como o pH e a concentração de O₂, os sedimentos poderão atuar tanto como acumuladores quanto fontes de poluentes (Vdovic et al., 2006). Particularmente, isso ocorre quando o sedimento é perturbado por ações antrópicas e passa de um ambiente anoxícos (ambiente sem oxigênio) para outro em que oxigênio está presente.

Entretanto, é através da especiação do elemento que é possível determinar seu comportamento físico-químico e prevêr sua possível toxicidade, reatividade, mobilidade e biodisponibilidade (Buykx et al., 2000). Segundo Robertson et al. (2003), dados sobre a geoquímica de sedimentos urbanos e sua especiação possibilitam informações importantes sobre os níveis de poluição e destacam a importância dos sedimentos como acumuladores de contaminantes e o seu potencial de toxicidade sobre os ambientes aquáticos e, conseqüentemente, sobre a saúde humana.

4.4.1 Efeito do pH sobre os sedimentos

Partículas minerais e orgânicas podem apresentar nas suas superfícies cargas negativas e positivas, que podem ser permanentes e/ou dependentes do pH. As cargas elétricas classificadas como dependentes de pH são assim denominadas porque resultam da variação do pH, podendo ser positivas ou negativas.

As cargas elétricas que se formam nos grupos funcionais de superfície são originadas pela sorção ou dessorção de prótons (íons H⁺) ou de íons hidroxil (OH⁻) pelos grupos funcionais de superfície. Já na matéria orgânica, o principal grupo funcional é o carboxil (-COOH).

Segundo Sposito (1989), as cargas negativas que se originam nos silicatos pela substituição isomórfica durante a sua formação são cargas permanentes, não sendo afetadas por mudanças no pH do solo, pois se originam na estrutura do mineral. O grupo de

superfície inorgânico de maior abundância e reatividade é o grupo hidroxil (-OH), exposto nas superfícies externas dos argilominerais e nos óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe, Al, Mn, Si e Ti.

A partir destes estudos, pode-se concluir e aprofundar ainda mais sobre o comportamento das cargas em partículas orgânicas e inorgânicas. Segundo Sparks (1995), existe um determinado valor de pH em que as quantidades de cargas elétricas positivas se igualam as das cargas negativas e esse valor de pH é denominado como o Ponto de Carga Zero (PCZ). A Tabela 7 apresenta o PCZ de alguns minerais e da matéria orgânica.

Tabela 7 – Ponto de Carga Zero (PCZ) de alguns minerais e da matéria orgânica

Minerais e matéria orgânica	PCZ
Caulinita	4,6
Hematita	9,5
Goethita	7,8 – 8,9
Gibbsita	7,8 – 9,5
Matéria orgânica	3,0

Adaptado de: Sparks (1995)

A importância do PCZ está relacionada com o tipo de partícula que será atraída, ânions ou cátions. De forma semelhante à matéria orgânica, os óxidos de ferro e alumínio apresentam carga variável, positiva e/ou negativa, dependendo do pH do solo. Os óxidos possuem elevado PCZ, o que faz com que suas superfícies estejam geralmente carregadas positivamente, o que atrairá preferencialmente os ânions. Mas a matéria orgânica que possui um baixo PCZ, em condições de pH mais básico, deverá tornar-se carregada de cargas negativas e, conseqüentemente, atrair cátions.

Assim, alterações futuras do pH do meio aquoso, como por exemplo em um ambiente lântico, poderão alterar o tipo de carga predominante nos sedimentos e estes liberarem os metais anteriormente sorvidos, devido ao efeito de repulsão entre íons de mesma carga.

4.4.2 Efeito do Potencial Redox (Eh) sobre os sedimentos

Todos os elementos químicos podem receber ou doar elétrons. A oxidação é a perda de elétrons por uma substância, e a redução é o ganho de elétrons (Sparks, 1995). Assim, as reações de oxidação e de redução sempre ocorrem juntas, porque uma substância só pode doar elétrons se uma outra substância os aceita, e vice-versa.

Portanto, o potencial redox é uma medida de intensidade de redução do ambiente, e quanto mais baixo for o seu valor, maior será a concentração de substâncias reduzidas. Além de que, segundo Meurer (2004), as reações de oxi-redução consomem H^+ , o que pode elevar o pH até próximo da neutralidade.

Outro fator que influencia no potencial oxi-redutivo do meio é a matéria orgânica, pois esta fornece energia para os processos vitais dos microorganismos e é também a fonte de elétrons para as reações de redução. Desta forma, quanto maior for a quantidade de material orgânico facilmente decomponível, maior será a atividade dos microorganismos e mais intensa será a redução do ambiente. A Tabela 8 apresenta os principais aceptores de elétrons em solos e os seus respectivos potenciais de oxi-redução.

Assim, em áreas urbanas, o lançamento de esgoto *in natura* influencia o processo de redução do meio e possibilita a formação de HS^- . Em cinco anos de estudos na Baía de Guanabara, Perin et al. (1997) perceberam que a presença de HS^- tinha um papel importante na sorção de metais. É que certos metais, como o cobre e o zinco, por exemplo, têm facilidade de formar compostos de baixa solubilidade com o hidrogênio-sulfeto.

Portanto, em um ambiente lântico, os metais ligados aos óxidos contidos nos sedimentos fluviais e/ou os compostos de baixa solubilidade originados entre metais e os HS^- , que tenham sido depositados no fundo deste lago, podem ser liberados caso ocorram alterações no potencial redox do ambiente. Um exemplo disso é o aumento do Eh durante um processo de dragagem, no qual esta alteração poderá favorecer a liberação desses contaminantes para o ambiente aquático.

Tabela 8 – Ordem de utilização dos principais aceptores de elétrons em solos e os respectivos potenciais redox

Reação	Potencial Redox - Eh (V)
Desaparecimento do O ₂ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,6 a 0,4
Desaparecimento do NO ₃ ⁻ $\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,5 a 0,2
Formação do Mn ²⁺ $\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,4 a 0,2
Formação do Fe ²⁺ $\text{FeOOH} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,3 a 0,1
Formação do HS ⁻ $\text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	0 a -0,15
Formação de H ₂ $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	-0,15 a -0,22
Formação de CH ₂ (exemplo de fermentação) $(\text{CH}_2\text{O})_n \rightarrow n/2 \text{CO}_2 + n/2 \text{CH}_4$	-0,15 a -0,22

Adaptado de: Bohn et al. (1984)

4.4.3 Qualidade dos sedimentos e a influência do ambiente

Para Horowitz (1991), como os sistemas aquáticos são quimicamente dinâmicos, o objetivo de qualquer projeto de qualidade de água deveria ser o de estimar a provável descarga sólida de sedimentos, bem como os efeitos deste fluxo ao se deslocarem de sua área original através dos corpos d'água e os efeitos que as alterações físico-químicas do meio ambiente aquático desempenharão sobre os elementos traço associados a esses sedimentos.

O comportamento e destino dos metais são governados por uma variedade de diferentes processos físico-químicos e biológicos, na qual ditam sua disponibilidade e mobilidade no solo ou sedimentos. Na água, a forma química de um metal determina a disponibilidade biológica e a sua reatividade química (sorção/dessorção,

precipitação/dissolução) em relação a outros componentes do sistema (Tack & Verloo, 1995).

Os sistemas aquáticos são fisicamente dinâmicos (a água se move nos canais, o vento cria ondas nos lagos), mas também são quimicamente dinâmicos (pH, temperatura, Eh). Assim, a chave para compreender e estimar o transporte de elementos traço e a sua disponibilidade ambiental, bem como a identificação de fontes e armazenadores desses metais, é caracterizar e quantificar esses elementos sorvidos nesses sedimentos, além das reações que podem ocorrer entre sedimentos, água e biota (Horowitz, 1991).

As concentrações totais de metais não são suficientes para realizar uma avaliação completa sobre o risco que esses metais representam ao meio ambiente (Ma & Rao, 1997; Bird et al., 2003). Segundo Mudroch & Azcue (1995) e Perin et al. (1997), a análise das concentrações totais de elementos traço em sedimentos fornece uma indicação de sua significância ecotoxicológica, mas não informa sobre a sua disponibilidade para os organismos vivos. Assim, faz-se necessária uma análise mais criteriosa de como são e onde estão estes contaminantes.

Dentro deste raciocínio, o estudo dos compartimentos geoquímicos, nos quais as diferentes concentrações destes metais se relacionam, poderá proporcionar um maior entendimento do potencial poluidor que estes apresentam para o meio ambiente aquático. Segundo Lion et al. (1982), os resultados de vários estudos têm demonstrado que muitos metais traço (tais como Cd, Pb e Cu) estão fortemente associados a fases particuladas (sedimentos) em ambientes aquáticos, e que estes metais podem ser solubilizados com procedimentos de extração química específicos.

Esses estudos também são importantes para se diferenciar o comportamento dos sedimentos em diferentes sistemas aquáticos e como eles interagem com os contaminantes que neles aportam. Como já foi citado anteriormente, em um estudo realizado na Baía de Guanabara por Perin et al. (1997), os pesquisadores encontraram ambientes com elevadas quantidades de matéria orgânica e conseqüentemente algumas áreas anóxicas. Esse estudo demonstrou que a matéria orgânica (ácidos húmicos) e hidrogênio-sulfeto (HS^-) eram os componentes mais importantes no controle das quantidades de metais livres ou biodisponíveis nos sedimentos. Entretanto, em sedimentos contaminados por metais como o zinco, que possui afinidade por HS^- , este pode não estar presente apenas como metal-sulfeto, mesmo quando existirem elevadas concentrações de sulfetos (Simpson et al., 2000).

Para Guevara-Riba et al. (2004), atividades de dragagens e a disposição desse material provoca mudanças nas condições anóxicas dos sedimentos e isso poderá afetar a mobilidade de metais. Isso faz com que sedimentos poluídos passem a se comportar como uma fonte secundária de poluição.

Dessa forma, alterações nas condições físico-químicas (especialmente pH e potencial redox), como por exemplo a exposição de sedimentos anóxicos a condições oxidantes durante sua ressuspensão (causada por operações de dragagem e/ou pela bioturbação dos sedimentos causada pelas atividades de organismos vivos) e a disposição de sedimentos no solo (depois de inundações ou operações de dragagem), conduzirão a liberação de metais traço associados a esses sedimentos (Cappuyns & Swennen, 2005). Portanto, diferentes meios poderão apresentar diferentes características no que diz respeito a acumular ou liberar novamente os metais para o ambiente.

4.4.4 Especiação de metais

Após ser dado um primeiro passo nos estudos sobre metais e sedimentos, através de análises de metais totais e dissolvidos, torna-se necessário a aplicação de métodos que possam fornecer informações sobre a especiação ou mobilidade desses elementos para o ambiente.

Existem duas maneiras principais para se definir a especiação de metais em amostras:

- Identificar e medir as várias espécies por métodos analíticos (Métodos Eletroquímicos, Extração Sequencial e Espectroscopia de Absorção Atômica por Raio-X);
- Predizer as espécies baseadas em modelos de equilíbrio termodinâmicos (PHREEQC, MINTEQA2, FITEQL e MINEQL).

Para Dahl (2005), a modelagem pode ser mais fácil, já que não são necessárias coletas e análises de amostras, mas que, devido a um número indefinido de reações que possam estar ocorrendo no ambiente, os modelos freqüentemente simplificam as reações e nem sempre conseguem representar um sistema.

Por outro lado, assume-se que métodos analíticos reproduzem resultados com maior acuracidade e, mesmo assim, segundo Horowitz (1991) estes também possuem limitações, principalmente porque os métodos analíticos são operacionalmente definidos, o que pode

gerar erros caso qualquer parte da metodologia seja alterada durante os procedimentos (diferentes tempos de extração, diferentes concentrações de extratores, etc).

4.4.5 Método de extração seqüencial baseado em Tessier

O conceito de extração seqüencial é baseado na idéia no qual um reagente específico ataca uma fase ou mecanismo também específico. Portanto, a extração seqüencial é uma técnica que, quando aplicada de forma comparativa, pode fornecer informações que irão ressaltar as diferenças de mobilidade de um elemento em um determinado ambiente (Hursthouse, 2001).

A metodologia desenvolvida por Tessier et al. (1979) é considerada uma metodologia padrão entre as análises de extração seqüencial. Tornou-se comum a utilização dessa metodologia quando se quer comparar novos procedimentos ou mesmo para se comparar os resultados entre pesquisadores. Em trabalho realizado por Ho & Evans (1997) para avaliar uma nova metodologia, a extração seqüencial pelo método BCR (Community Bureau of Reference), os autores utilizaram os materiais padrão de referência NIST 2710 e 2711 (materiais com concentrações de metais conhecidas e que são utilizados para testar a exatidão de análises ou metodologias) e concluíram que esta metodologia reproduziu resultados concordantes com os obtidos por Tessier et al. (1979). Além disso, segundo Scheinost et al. (2002), a extração seqüencial que utiliza a metodologia de Tessier et al. (1979) é a mais comumente empregada para análises de sedimentos.

O esquema proposto por Tessier et al. (1979), e descrito por Yuan et al. (2004), é apresentado a seguir:

- **Fração de trocáveis (Fase 1 – F1):** Os metais relacionados com essa fração podem ser facilmente liberados pelo processo de troca iônica. Geralmente, ficam retidos na superfície dos sedimentos por interações eletrostáticas relativamente fracas, o que torna essa fração muito importante em estudos de avaliação ambiental;
- **Fração ligada a carbonatos (Fase 2 – F2):** Os metais que ocorrem nessa fração podem estar co-precipitados com carbonatos e, portanto, sensíveis a alterações do pH. A liberação de metais ocorre através da dissolução da fração do material sólido dos carbonatos em pH próximo de 5;
- **Fração ligada aos óxidos de ferro e manganês (Fase 3 – F3):** Os óxidos que podem aparecer nos sedimentos como nódulos, cimento entre as

partículas ou simplesmente recobrimo parcial ou totalmente as partículas de sedimentos (*coatings*), são ligantes de alta energia para metais traço. Mas estes são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas, sendo a adsorção e dessorção dos metais controladas pelo Eh e pH;

- ***Fração ligada à matéria orgânica (Fase 4 – F4):*** Nos sedimentos, os metais traço podem estar associados com a matéria orgânica, tal qual com organismos vivos, *coatings* orgânicos em partículas inorgânicas e detritos bióticos. Em condições oxidantes, os materiais orgânicos podem ser destruídos e os metais traço associados a eles podem ser liberados para o sistema aquático. Os metais nessa fração são mais estáveis e difíceis de se tornarem parte do ciclo geoquímico. Mas, é importante notar que os metais ligados a essa fração podem impor riscos ao meio ambiente, já que esta fase atua como um reservatório de poluentes;
- ***Fração residual (Fase 5 – F5):*** Os metais contidos na fração residual são mais seguros para o meio ambiente devido a sua baixa mobilidade e biodisponibilidade. Para que os metais ligados a essa fração possam ser remobilizados, é necessária a destruição da estrutura cristalina do mineral e das partículas sólidas presentes na amostra, o que é mais difícil de ocorrer.

4.4.6 Vantagens e desvantagens das extrações seqüenciais

A análise das concentrações totais de metais pode fornecer informações sobre o possível enriquecimento de sedimentos com metais pesados, mas geralmente e para a maioria dos elementos, isso não é um critério suficiente para estimar as implicações ambientais de sua presença (Ramos et al., 1999). Resultados obtidos por extrações seqüenciais que demonstram altas concentrações de poluentes ligados às frações mais resistentes (F4), exceto na residual, podem ser significantes a longo prazo (Tack & Verloo, 1995), já que apesar de ser remota, ainda assim existe a possibilidade da degradação dessa fração com o tempo. Além disso, El-Azim & El-Moselhy (2005) afirmam que, em estudos recentes, o procedimento tem se apresentado como uma ferramenta promissora na distinção entre as frações de metais originários de fontes antropogênicas daquelas que tiveram origem geoquímica.

Segundo Horowitz (1991), as extrações seqüenciais possuem muitas vantagens, pois além de possibilitar a diferenciação de amostras com concentrações químicas

similares, para Belzile et al. (1989), possibilitam meios de estimar sua mobilidade. Krishnamurti et al. (1995) argumentam que o delineamento das várias formas dos elementos e sua especiação em sedimentos é essencial para a avaliação de sua mobilidade e toxicidade. As possíveis aplicações incluem a avaliação dos efeitos de operações de dragagens e a predição do comportamento de metais traço em águas de estuários ou em sistemas lacustres anóxicos. Para Hursthouse (2001), estudos de especiação a fim de compreender o comportamento de metais em sedimentos contaminados são fundamentais para o respaldo das técnicas de remediação de áreas degradadas.

Mas o longo tempo empregado durante os procedimentos e a quantidade de reagentes utilizados para a realização dessas análises torna seu custo muito alto e sua utilização relativamente complicada (Alborés et al., 2000). Segundo Ramos et al. (1999), os métodos descritos por Tessier et al. (1979) e Salomons & Förstner (1980) receberam grande aceitação, mas a carência de uniformidade entre os procedimentos utilizados nos diferentes estudos realizados por outros pesquisadores dificulta a análise conjunta dos resultados, já que estes são altamente dependentes do procedimento utilizado. Portanto, a exatidão dos resultados analíticos está relacionada ao protocolo utilizado durante as análises (Hlavay et al., 2004).

Por isso, Horowitz (1991) ressalta que a maior dificuldade está na comparação entre os métodos empregados, já que diferentes metodologias podem gerar diferentes resultados. Portanto, um cuidado especial deve ser tomado ao se delinear qual procedimento será seguido, e com quais resultados se está interessado em realizar comparações, pois caso sejam metodologias diferentes, a comparação se torna inviável.

A literatura científica reconhece que o fracionamento dos elementos traço obtidos por procedimentos de extração seqüencial são operacionais, já que eles são influenciados por fatores experimentais, tais como a escolha de reagentes e o tempo de extração, bem como problemas analíticos inerentes à incompleta seletividade e readsorção. Segundo Horowitz (1991), o maior problema é que os reagentes extratores não são tão seletivos quanto muitos usuários afirmam.

Portanto, a não-seletividade de extratores e a redistribuição de elementos traço entre as fases durante as extrações são os principais problemas encontrados no procedimento de extração seqüencial. Apesar da falta de seletividade de alguns reagentes e de problemas de readsorção de alguns metais pelos sedimentos (Kheboian & Bauer, 1987; Belzile et al., 1989), de todos os métodos disponíveis de fracionamento da fase sólida (Tessier et al., 1979; Kersten & Förstner, 1986), o procedimento de extração seqüencial ainda é uma

ferramenta útil para prevêr a longo prazo os efeitos adversos de solos e sedimentos contaminados a fim de que se possa avaliar as diferenças da mobilidade e da biodisponibilidade no contexto ambiental (Hursthouse, 2001).

Apesar de todas essas restrições, os procedimentos de extração seqüencial têm provado serem muito úteis no campo da química analítica ambiental. De qualquer forma, é muito importante aceitar um esquema comum, na qual os resultados de diferentes cientistas possam ser comparados em um banco de dados comum a todos, e que apresente os compartimentos geoquímicos de metais em solos e sedimentos (Tack & Verloo, 1995).

4.4.7 Controle de qualidade das análises

Existe uma grande variedade de tipos de sedimentos, devido às diferentes composições que poderão originá-los, e isso desempenhará um papel fundamental na distribuição dos elementos associados a eles. Porém, a falta de um padrão comparativo fixo entre essas matrizes formadas pelos sedimentos e as análises que estão sendo realizadas com esses materiais pode conduzir a conclusões errôneas.

Para fechar essa lacuna e fornecer um bom parâmetro de avaliação da qualidade de análises durante o seu desenvolvimento, foi inserido o conceito do Material de Referência Padrão (MRP) ou Material Certificado. Esses materiais são estáveis e homogêneos, bem caracterizados quanto às concentrações totais dos elementos que possuem, além de ter uma matriz mineral similar ou idêntica a das amostras em estudo.

Assim, esses materiais são introduzidos durante os procedimentos de uma determinada metodologia para se determinar o grau de exatidão deste processo. Isso é feito aplicando-se a mesma técnica que está sendo utilizada com as amostras em estudo aos materiais de referência, já que os mesmos possuem suas concentrações pré-determinadas. Segundo Mudroch & Azcue (1995), a aplicação de materiais de referência pode atingir várias áreas e usos, tais como a validação de métodos, controle de qualidade interna e externa de laboratórios, além de sua utilização para o monitoramento de pesquisas ambientais.

Mas a implementação de materiais de referência com uma frequência adequada ao controle de qualidade de grandes programas de monitoramento poderá se tornar inviável devido aos custos extremamente altos. Para Hall (1996), o ideal é que esses materiais sejam utilizados ao menos para testar novas metodologias ou novos laboratórios e, em segundo plano, serem utilizados como uma ferramenta no controle da qualidade das

análises de rotina utilizadas nos laboratórios. O autor salienta ainda que os MRP poderão não refletir necessariamente a exatidão das amostras em estudo. Isso ocorre porque esses materiais são extremamente homogêneos, compondo apenas uma fração mais fina (geralmente $<74 \mu\text{m}$), e que quase sempre possui uma estrutura mineralógica diferente.

O número de materiais internacionais de referência padrão para sedimentos tem crescido rapidamente, principalmente devido à necessidade do controle de qualidade das análises que estão sendo realizadas. A Tabela 9 apresenta apenas algumas organizações para a obtenção de materiais de referência padrão e os elementos traço para o qual estes materiais são certificados, isso porque há uma lista exaustiva de centros onde esses materiais poderiam ser obtidos.

Devido aos altos custos para obtenção desses materiais, alguns laboratórios que os utilizam em uma maior quantidade ou frequência costumam desenvolver os seus próprios materiais de referência. Um bom exemplo disso pode ser observado nos trabalhos realizados por Cheam & Chau (1984) e Cheam et al. (1989), onde os autores apresentam os testes para verificar a qualidade dos materiais que estavam sendo desenvolvidos em seus estudos, dentre eles, os estatísticos, para verificar o grau de homogeneidade das amostras, e inúmeros métodos para determinar o maior número de elementos traço presentes nesses materiais.

Além disso, para Mudroch & Azcue (1995), para se obter materiais de referência padrão confiáveis, é necessário que se realizem procedimentos mínimos, como:

- Estabelecer pelo menos 120 determinações para cada elemento traço;
- Aplicar no mínimo dois métodos independentes para a determinação dos elementos traço;
- Testar os resultados de cada elemento em pelo menos três laboratórios independentes;
- Estabelecer um limite de significância de 95% para cada elemento.

Tabela 9 - Tipos de Materiais de Referência Padrão (MRP) internacionais para estudos de sedimentos

MRP	Fonte	Elementos Traço Certificados
MESS-2, marinho	NRCC	Ag, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V, Zn
BEST-1, marinho	NRCC	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V, Zn
LKSD 1-4 series, lacustre	CCRMP	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, F, Hf, La, Li, Lu, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Sn, Tb, Th, U, V, Y, Yb, Zn, Zr
STSD 1-4 series, canais	CCRMP	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, F, Hf, La, Li, Lu, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Sn, Tb, Th, U, V, Y, Yb, Zn, Zr
MAG-1, marinho	USGS	B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Eu, F, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Li, Lu, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr
SL-1, lacustre	IAEA	As, Ba, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Hf, La, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, U, V, Yb, Zn
SL-3, lacustre	IAEA	As, Br, Ce, Cs, Dy, Eu, Hf, La, Lu, Nd, Rb, Sb, Sc, STa, Tb, Th, U, Yb
GSD 1-8, canais	IGGE	Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Ga, Gd, Ge, Hg, La, Li, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr
GSD 9-12	IGGE	Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, I, In, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr
SARM 51, 52, canais	MINTEK	Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Y, Zn, Zr
1646, estuários	NIST	As, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Ge, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Te, Th, Tl, V, Zn
2704, rios	NIST	As, Ba, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Dy, Dy, Eu, Ga, Hf, Hg, La, Li, Lu, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sr, Th, Tl, U, V, Yb, Zn, Zr
Jsd 1-3, canais	GSJ	As, Be, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La, Li, Nd, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, V, Y, Yb, Zn, Zr
GSMS-1, marinho	IRMA	As, B, Ba, Ce, Cl, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr
OOK 201-204	RIAP	Ag, Au, B, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sn, V, Y, Yb, Zn, Zr

*Nota: NRCC: National Research Council of Canada; CCRMP: Canadian Certified Reference Materials Project; USGS: United States Geological Survey; IAEA: International Atomic Energy Agency, Viena; IGGE: Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, China; MINTEK: Council for Mineral Technology, África do Sul; NIST: National Institute of Standards and Technology, EUA; GSJ: Geological Survey of Japan; IRMA: Institute of Rock and Mineral Analysis, China; RIAP: Research Institute of Applied Physics, Irkutsk, Russia.

Adaptado de: Hall (1996)

4.4.8 Aplicabilidade ao gerenciamento ambiental

A contaminação de ecossistemas aquáticos por metais tem preocupado órgãos ambientais nos mais diversos países, principalmente porque muitos dos contaminantes são persistentes e potencialmente perigosos para os organismos aquáticos. Além disso, é

provável que nossa civilização continue lançando metais para dentro destes sistemas através de efluentes e resíduos por um longo período de tempo, podendo até mesmo ocorrer um aumento destas taxas. Os efeitos de metais traço em sedimentos urbanos sobre a saúde humana e ambiental dependem da mobilidade e biodisponibilidade dos elementos. Portanto, não apenas a determinação das concentrações totais dos metais como também a identificação de *sites* de ligação e associações dos poluentes com os sedimentos são importantes para avaliar o seu potencial em liberar contaminantes e os riscos que estes representam a saúde humana (Lee et al., 2005).

A mobilidade de metais traço, sua biodisponibilidade e relativa ecotoxicidade para plantas e animais dependem de sua forma química específica ou os tipos de ligações. Conseqüentemente, estes são os parâmetros que devem ser determinados, preferencialmente ao teor do elemento total contido, para fins de avaliação dos efeitos tóxicos e da trajetória geoquímica (Pueyo et al., 2001).

A extração seqüencial de elementos traço, baseado em Tessier (1979), pode fornecer uma indicação da sua biodisponibilidade (Droppo et al., 1998), porém, uma avaliação direta dessa biodisponibilidade só pode ser feita através de testes de toxicidade (Charlesworth et al., 2003) realizados com diversos organismos vivos que sejam representativos em determinado ambiente.

Em águas superficiais, apenas uma pequena porção de todos os elementos traço apresenta-se dissolvida e, dessa parte, é mínima a fração que apresenta-se como cátions livres ou hidratados, uma vez que os íons metálicos formam complexos estáveis com uma grande variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos. Essa condição tem uma influência direta sobre sua biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dentro de um ecossistema aquático. Segundo Mota & Santos (1995), dentre os diferentes tipos de espécies metálicas presentes em águas naturais, podemos considerar:

- a) Íons livres (hidratados);
- b) Complexos inorgânicos dissolvidos;
- c) Complexos orgânicos dissolvidos;
- d) Metais adsorvidos em colóides ou material em suspensão (fração fina).

Além disso, sabe-se que os poluentes aquáticos se ligam aos sedimentos através de processos de adsorção, e que segundo Belzile et al. (1989), no caso dos metais traço, os principais processos envolvidos são os de co-precipitação e de co-reação com óxidos e hidróxidos de manganês e ferro, ácidos húmicos, sulfetos e argilominerais. Esses processos

podem então ocorrer ao mesmo tempo ou se desenvolver sucessivamente sobre esses *coatings* de sedimentos, sendo que em alguns casos um processo prevalece sobre os outros, dependendo das condições ambientais de pH, Eh, OD, etc (Perin et al., 1997).

Estas características também afetam a liberação dos metais contidos nos sedimentos, pois isso vai depender de alterações causadas ao meio ambiente aquático. As alterações nas condições do ambiente aquático, tais como a acidificação, o potencial de oxi-redução, ou o aumento nas concentrações de ligantes orgânicos, podem causar a mobilização dos elementos traço (Yuan et al., 2004). Segundo Hursthouse (2001), o pH aparece como a variável de impacto mais rápido neste controle. As duas primeiras fases (F1 e F2, relacionadas com a extração seqüencial pelo método de Tessier et al., 1979) são equivalentes à condição de liberação de metais pela redução do pH (acidificação), quer pela alteração do tipo de cargas predominantes nos sedimentos (cargas negativas) ou pela dissolução dos carbonatos. Assim, metais ligados às frações trocáveis e aos carbonatos podem facilmente se tornar íons livres com o decréscimo do pH (ex.: chuvas ácidas, atividades antrópicas) e, portanto, possuem uma maior mobilidade do que as outras frações determinadas pela extração seqüencial (Banerjee, 2003).

As frações de metais obtidas de extrações seqüenciais (F1, F2, F3 e F4) também podem se correlacionar com concentrações em microorganismos. Frações de cátions trocáveis, solúveis em ácidos fracos, reduzíveis e oxidáveis são consideradas frações mais ou menos disponíveis para a biota aquática (Tack & Verloo, 1995). Segundo Tessier et al. (1979), as frações de óxidos de Fe e Mn, e matéria orgânica constituem importantes fontes potenciais de biodisponibilidade de metais traço.

Outras fases relacionadas com a extração seqüencial apresentam uma menor mobilidade, podendo ser consideradas fixas em um longo período de tempo. Segundo Horowitz (1991), elementos traço associados a matriz cristalina dos minerais são essencialmente indisponíveis, mas os associados aos óxidos de ferro ou manganês serão estáveis ou indisponíveis até que haja uma redução significativa no oxigênio dissolvido ou um aumento significativo na atividade biológica. Esse caso pode ser típico em situações de grande aporte de matéria orgânica, representada nos ambientes urbanos pelos esgotos, onde ocorre o consumo do O₂ e propicia a formação de ambientes anóxicos. Além disso, segundo o Environment Canada (2003a), as diferenças nas características físico-químicas dos sedimentos, tais como tamanho e forma, ou quantidade de matéria orgânica contida nos sedimentos, podem influenciar profundamente a biodisponibilidade e o grau de toxicidade dos contaminantes associados aos sedimentos.

Para Hursthouse (2001), o impacto ambiental de contaminantes metálicos em solos e sedimentos depende tanto da especiação química do metal quanto das condições físico-químicas do ambiente. É neste contexto que a especiação dos componentes metálicos auxilia tanto na avaliação do risco potencial quanto no caminho para uma solução aceitável de remediação ambiental.

Em resumo, a mobilidade desses metais está relacionada a sua solubilidade e forma geoquímica, e esta diminui conforme se avança nas fases de especiação da extração seqüencial:

Trocáveis > Ligados a Carbonatos > Óxidos de Fe e Mn > MO > Fração Residual

Portanto, segundo Brower & Cecchine (2002), o processo de sorção é influenciado pelas características dos metais e dos sedimentos, e quanto maior as concentrações desses metais na última fase da metodologia de extração seqüencial (fração residual), menor sua mobilidade e conseqüentemente menor sua biodisponibilidade.

Material e Métodos

5. Material e Métodos

5.1 Caracterização da área de estudo

5.1.1 Localização da área de estudo

A sub-bacia urbana em estudo está inserida na Vila Santa Isabel, localizada no município de Viamão, região metropolitana do município de Porto Alegre, capital do estado do Rio Grande do Sul, no sul do Brasil (Figura 5).

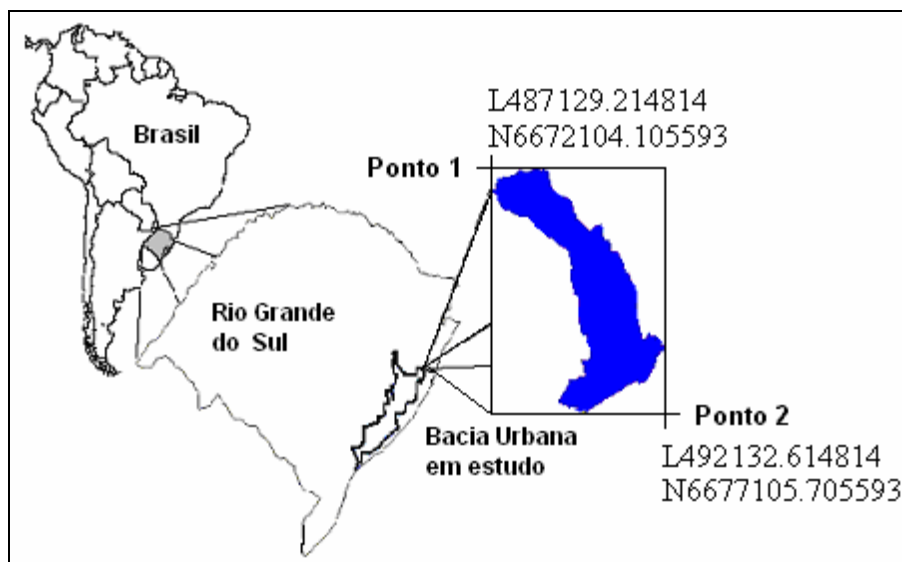


Figura 5 – Localização da área de estudo no Brasil e no estado do Rio Grande do Sul.
Fonte: Poletto et al. (2005)

A área de estudo possui o seu divisor de águas dentro do Fuso 22S, ponto 1: L487129.214814 e N6672104.105593, ponto 2: L492132.614814 e N6677105.705593, e possui uma área de aproximadamente 0,83 km².

5.1.2 Características da área de estudo

O relevo dessa área é suavemente ondulado, e segundo o Levantamento de Reconhecimento de Solos do Rio Grande do Sul feito em 1973, predomina a classe de solo atualmente classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (Streck et al.,

2002), que apresenta como principal característica um horizonte subsuperficial do tipo B textural, mais argiloso, que dificulta a infiltração da água no solo. Esta condição favorece a ocorrência de processos erosivos do tipo sulco na bacia vertente.

A área em estudo ocupa a porção sudeste do morro Santana, o qual é um corpo granítico, de forma alongada, com sentido NE-SW (Alves, 2000). Na região mais próxima ao morro Santana, segundo Viana et al. (2000), a área apresenta uma encosta predominantemente de perfil côncavo e com declividades variando entre 15° e 30°.

Segundo Livi (1999), a região metropolitana de Porto Alegre, situada na latitude 30° S e a 100 km do Oceano Atlântico, segundo W. Koppen, possui um clima classificado como subtropical úmido (Cfa), por registrar valores de temperatura média do mês mais quente superior a 22°C, tendo como característica marcante a grande variabilidade dos elementos meteorológicos ao longo do ano.

Embora o clima da região seja subtropical, a substituição de uma massa de ar tropical por outra de ar polar caracteriza o tempo meteorológico como um gerador de quedas bruscas de temperatura. As médias a longo prazo (1912 a 1997) dos elementos climáticos registrados são apresentadas na Tabela 10 (Livi, 1999).

Tabela 10 – Elementos Climáticos da região metropolitana de Porto Alegre

Temperatura média do ar	19,4 °C
Temperatura máxima média do ar	24,9 °C
Temperatura mínima média do ar	15,2 °C
Temperatura máxima absoluta anual média do ar	37,8 °C
Temperatura mínima absoluta anual media do ar	1,4 °C
Precipitação anual média	1.310 mm
N° de dias de chuva anual médio	135 dias

Adaptado de: Livi (1999)

O arroio localizado na área de estudo (Figura 6), na qual foi construída a seção hidrossedimentométrica, situa-se na bacia hidrográfica do Arroio Mãe d'Água, e contribui para a bacia hidrográfica principal do Arroio Dilúvio, compondo, em primeiro plano, a barragem do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS.

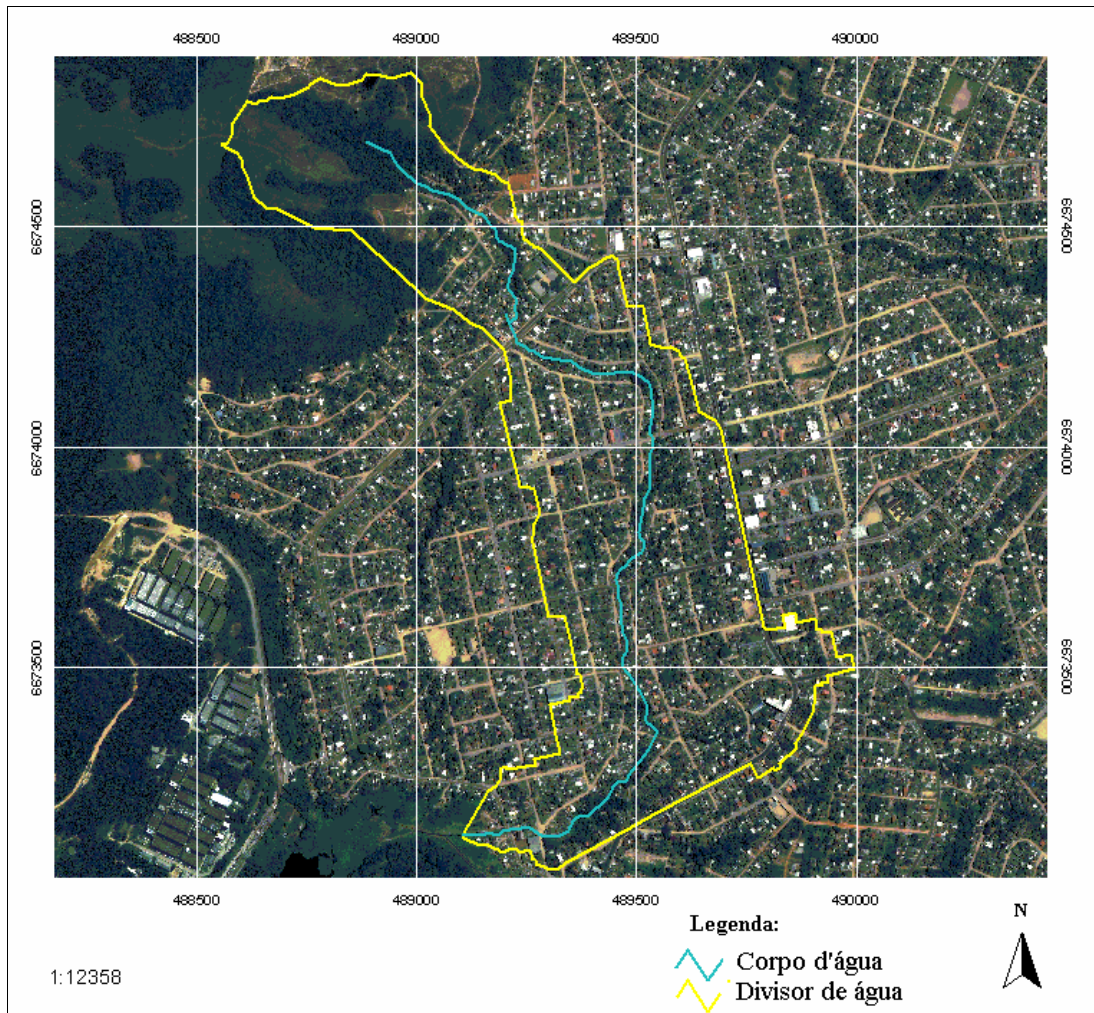


Figura 6 – Limites do divisor de água da área de estudo e sua calha fluvial (Data:18/12/2002).

Fonte: Cardoso et al. (2006)

A estação de monitoramento e coleta (seção hidrossedimentométrica) foi instalada no exutório da bacia experimental em agosto de 2003, podendo ser observada em detalhe na Figura 7. Na seção hidrossedimentométrica, foram instalados um linígrafo com transdutor de pressão e um pluviógrafo digital da marca RainWise[®] Inc. Para as medições de velocidade e posterior cálculo de vazões nos anos de 2003, 2004 e 2005, foi utilizado um flutuador e um molinete de velocidade. Para o ano de 2006, foi utilizado um molinete com sensor eletromagnético modelo Flow-Mate Model 2000-51 da marca Marsh-McBirney[®]. Os dados de vazão não serão apresentados neste trabalho.



Figura 7 – Seção Hidrossedimentométrica instalada no exutório da bacia urbana e utilizada para as coletas de amostras de sedimentos fluviais em suspensão entre os anos de 2003 e 2006.

Na Tabela 11, pode-se observar as características da bacia hidrográfica, tais como área, perímetro, comprimento do rio principal, largura da calha fluvial na seção hidrossedimentométrica, densidade de drenagem, declividade média da bacia e do rio principal e o tempo de concentração.

Tabela 11 – Parâmetros da Bacia Hidrográfica em estudo

Parâmetro estimado	Método	Valor
Área da bacia (A)		0,83 km ²
Perímetro da bacia (P)		6,11 km
Comprimento do rio principal (L _r)		1,71 km
Largura da calha fluvial na seção hidrossedimentométrica		1,55 m
Densidade de drenagem (D _d)	$D_d = \frac{L_r}{A}$	2,05 km km ⁻²
Declividade média da superfície da bacia		9,58 %
Declividade média do rio principal (I)		7,85 %
Tempo de concentração total	Kirpich	16,06 minutos

5.1.3 Uso e ocupação do solo

Para a classificação e análise da evolução do uso do solo nos últimos três anos foram utilizadas duas imagens de satélite do tipo *Quick Color*, que é a composição de três das quatro bandas multiespectrais fusionadas individualmente com a banda pancromática, resultando em bandas com resolução espacial de 0,60 m, sendo uma imagem do dia 18 de dezembro de 2002 e a outra do dia 02 de maio de 2005.

A caracterização do uso e ocupação do solo da área da bacia hidrográfica em estudo também contou com o auxílio de levantamentos de campo, com um GPS de navegação e com uma máquina fotográfica digital, onde verificou-se as condições da calha fluvial que drena a área contribuinte, a infra-estrutura urbana existente (condição de ruas, moradias, sistemas de drenagem pluvial e cloacal) e as principais possíveis fontes de produção de sedimentos da área em estudo.

5.1.4 Dados sócio-econômicos e infra-estrutura urbana

O levantamento sócio-econômico e da infra-estrutura urbana existente foi realizado em junho de 2005 com a aplicação de um questionário (Anexo 1) onde foram entrevistadas 659 casas da bacia em estudo (de um total de 1.733 casas, sendo a amostra em questão de 38,03%) e com o levantamento de campo que contou com o auxílio de GPS e de fotografias digitais. As questões formuladas pelo questionário procuraram abordar aspectos sócio-econômicos, culturais e de percepção ambiental, havendo flexibilidade das entrevistas em relação às respostas e informações a serem obtidas.

Os resultados obtidos formaram um banco de dados que foi inserido na imagem de satélite através do *software* ArcView[®] e geraram mapas com distribuição dessas informações.

5.1.5 Caracterização da água superficial

As variáveis referentes à qualidade da água do corpo d'água foram medidas em campo durante alguns eventos chuvosos com o auxílio das sondas portáteis e também através de amostras de água analisadas pelo laboratório de Solos da UFRGS. Os indicadores da qualidade da água medidos foram os seguintes:

- Oxigênio dissolvido da água, utilizando-se o termômetro de cabo acoplado ao oxímetro digital portátil MO-880 da marca Instrutherm;
- pH através do potenciômetro digital portátil pH-206 da marca Lutron;
- Eh através de um potenciômetro digital da marca Hanna Instruments.

5.2 Fontes de sedimentos

Para determinar a origem das fontes de sedimentos transportados em suspensão pelo escoamento na calha fluvial foi utilizada a técnica de *Fingerprinting*. O procedimento de *Fingerprinting* é uma técnica já conhecida e utilizada em estudos de sedimentologia fluvial que permite de maneira simples identificar e quantificar as fontes de contribuição dos sedimentos em suspensão. A técnica tem como suposição básica a de que os sedimentos em suspensão em trânsito na calha fluvial mantêm as características físicas, químicas e mineralógicas do seu local de origem. Assim, a comparação entre as características das fontes potenciais de sedimentos com os sedimentos em suspensão coletados na calha fluvial possibilita a identificação da origem desses sedimentos (Rowan et al., 2000).

Os procedimentos empregados nesse estudo encontram-se descritos em Walling et al. (1999), Russell et al. (2001) e Carter et al. (2003). Durante o procedimento, realiza-se análises estatísticas aplicadas às propriedades geoquímicas das fontes potenciais de sedimentos e dos sedimentos fluviais em suspensão, na tentativa de construir um *Fingerprinting* composto que seja capaz de discriminar as fontes potenciais de sedimentos em suspensão dentro da área de estudo.

5.2.1 Coleta de amostras para os estudos de *Fingerprinting*

Para a aplicação do método de *Fingerprinting* foram realizadas coletas em diferentes partes da área de estudo (para cada possível fonte de sedimentos), contemplando, no mínimo, seis amostras compostas (coletadas em cinco pontos para serem misturadas e formarem uma amostra representativa do local), com mais de 500 g cada. As coordenadas (UTM em metros) dos pontos médios de amostragens dos sedimentos das fontes potenciais e os pontos de amostragens do *background* (valores de referência local obtidos através da análise de amostras coletadas em uma área de vegetação original e sem alterações antrópicas) podem ser observados a seguir e são apresentados na Figura 8.

Background:

- M1: L488.816 N6.674.733;
- M2: L488.899 N6.674.723;

- M3: L488.849 N6.674.663.

Leito:

- L1: L489.280 N6.674.213;
- L2: L489.477 N6.674.165;
- L3: L489.468 N6.673.495;
- L4: L489.544 N6.673.342;
- L5: L489.290 N6.673.110;
- L6: L489.124 N6.673.120.

Margem:

- Mr1: L489.290 N6.674.197;
- Mr2: L489.493 N6.674.165;
- Mr3: L489.468 N6.673.488;
- Mr4: L489.528 N6.673.333;
- Mr5: L489.283 N6.673.117;
- Mr6: L489.115 N6.673.117.

Ruas pavimentadas:

- A1: L489.474 N6.673.136;
- A2: L489.639 N6.673.225;
- A3: L489.680 N6.673.247;
- A4: L489.823 N6.673.374;
- A5: L489.769 N6.673.590;
- A6: L489.722 N6.673.825;
- A7: L489.671 N6.674.047;
- A8: L489.442 N6.674.425;
- A9: L489.315 N6.674.330;
- A10: L489.201 N6.674.225.

Ruas de Terra (não-pavimentadas):

- RT1: L489.242 N6.674.203;
- RT2: L489.267 N6.674.063;

- RT3: L489.325 N6.673.854;
- RT4: L489.258 N6.673.199;
- RT5: L489.201 N6.673.237;
- RT6: L489.655 N6.673.580;
- RT7: L489.474 N6.673.838;
- RT8: L489.417 N6.673.266;
- RT9: L489.277 N6.673.133;
- RT10: L489.607 N6.673.514;
- RT11: L489.749 N6.673.349;
- RT12: L489.361 N6.673.075.

As amostras compostas coletadas no leito e na margem foram misturadas para formar uma amostra composta da calha fluvial em cada ponto médio de amostragem, conforme apresentado na Figura 8.

Os locais e os pontos das amostragens foram escolhidos, segundo publicações levantadas na revisão bibliográfica e levantamentos de campo, nos pontos de maior contaminação, como ruas pavimentadas e depósitos de sedimentos, além de locais que estão sendo visivelmente erodidos, como nas ruas não-pavimentadas e nas margens do corpo d'água. As amostras foram coletadas superficialmente (até 2 cm), para que apenas as partículas mais finas fossem amostradas (Carter et al., 2003), em um período seco, para aumentar a concentração dos metais, conforme sugerido por Charlesworth et al. (2003).

As amostras das fontes foram coletadas com o auxílio de sacos plásticos de polietileno (Carter et al., 2003). Depois de secas a 40°C, foram cuidadosamente desagregadas em almofariz de ágata e peneiradas a seco em peneiras de polipropileno (<63 µm) para facilitar a comparação com as amostras dos sedimentos fluviais (Walling et al., 1999; Walling et al., 2002; Carter et al. 2003; Walling, 2005).

Segundo Russell et al. (2001), sabe-se que as propriedades dos sedimentos variam temporalmente e sazonalmente dentro de uma bacia. Portanto, as amostras de sedimentos fluviais em suspensão utilizadas nesse estudo foram selecionadas entre as amostras coletadas durante os eventos de chuva dos anos de 2003 a 2006, e que integrassem diferentes períodos das cheias (início e final dos eventos). Também foram coletadas três amostras em um mesmo evento (17 de novembro de 2006), com intervalos de tempo de uma hora entre uma e outra coleta, para se verificar a possibilidade de identificação das

variações da significância de cada fonte durante um mesmo evento, como apresentado por Russell et al. (2001) e Carter et al. (2003).

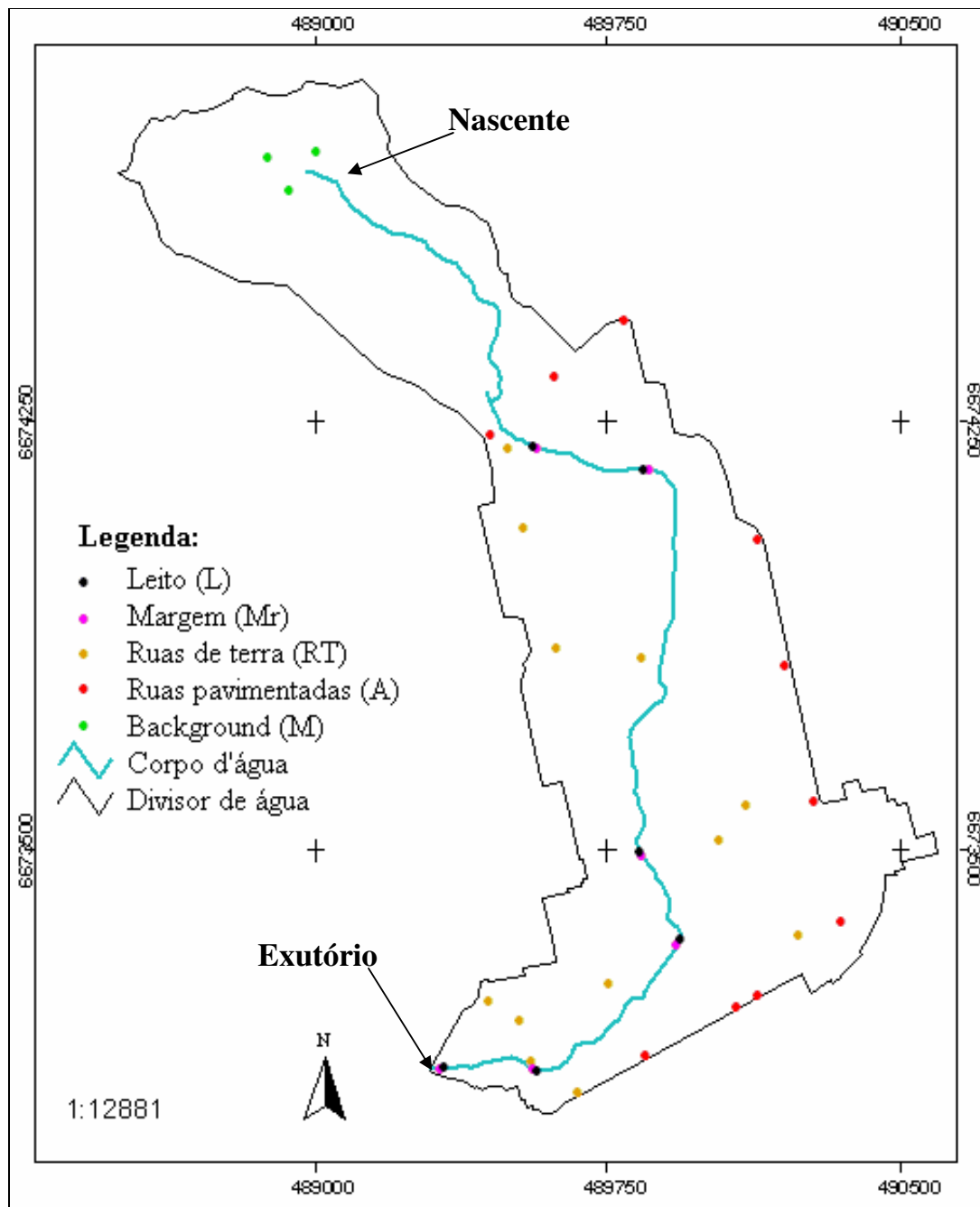


Figura 8 – Pontos de coleta das amostras de *background* da área de estudo e das amostras de sedimentos das fontes potenciais de sedimentos que foram utilizadas durante os estudos realizados com o método de *Fingerprinting*.

Nos estudos de *Fingerprinting* não foram coletadas amostras de sedimentos nas áreas de solo exposto, ou descoberto, próximas à nascente do corpo d'água, devido à dificuldade de acesso ao local.

5.2.2 Caracterização química das amostras

Foram selecionados nove metais (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) e As, que tiveram suas concentrações totais determinadas por digestão ácida (HCl – HF – HClO₄ – HNO₃) para destruição total dos minerais dos sedimentos, conforme descrito por Horowitz et al. (2001). Essas análises foram realizadas em duplicata.

5.2.3 Instrumentos e vidrarias

As pipetas que foram utilizadas durante os procedimentos foram exclusivas para cada reagente. As vidrarias utilizadas foram lavadas com água destilada, ficando submersas em ácido nítrico 14% (v/v) por 24 horas e depois novamente enxaguadas com água deionizada.

Nos extratos resultantes da digestão das amostras foram determinadas as concentrações totais dos metais por espectroscopia de emissão indutiva de plasma acoplado (ICP-OES) em um equipamento da marca Perkin Elmer, pelo Laboratório de Solos da UFRGS.

Os limites de detecção (para o ICP-OES e os calculados em relação à massa de sedimentos utilizada nas análises) para a leitura dos elementos analisados nesse estudo podem ser observados na Tabela 12.

Tabela 12 – Limites de detecção do ICP-OES para os elementos em estudo

Parâmetros	Limite de detecção - ICP OES (mg L ⁻¹)	Limite de detecção (µg g ⁻¹ sedimento)
Zn	0,030	3,0
Pb	0,020	2,0
Cd	0,002	0,2
Ni	0,002	0,2
Fe	0,040	4,0
Mn	0,030	3,0
Cr	0,004	0,4
Cu	0,004	0,4
As	0,020	2,0
Co	0,003	0,3

5.2.4 Reagentes e soluções

Os reagentes analíticos e as soluções extratoras que foram preparados para as análises são da marca Merck[®], que possuem um alto grau de pureza.

A água utilizada para as diluições foi do tipo Milli-Q (extra-pura), pois uma água de destilação simples poderia apresentar complexos orgânicos de íons metálicos.

5.2.5 Carbono Orgânico Total (COT)

Uma outra característica incorporada aos estudos de *Fingerprinting* foi o teor de carbono orgânico total presente nas amostras de sedimentos. Para a determinação do carbono orgânico total (COT) contido nas amostras foi utilizado um analisador elementar, o TOC – V CSH, que necessita de apenas alguns miligramas de amostra para analisá-la. Nesse equipamento, a amostra é aquecida a 800 °C, sendo que os gases resultantes da queima são conduzidos para os seus sensores através de ar artificial (sem CO₂) para que não ocorram interferências.

Essas análises foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica de Solos da UFRGS.

5.2.6 Análise granulométrica das amostras

As análises granulométricas dos sedimentos em suspensão foram realizadas em um analisador de partículas a laser modelo Cilas 1180 do Laboratório do Núcleo de Estudos de Correntes de Densidade da UFRGS, que emprega uma tecnologia que lhe permite diferenciar partículas variando entre 0,04 e 2500 µm.

A granulometria das amostras de sedimentos em suspensão foi realizada em duplicata, sendo que a matéria orgânica contida nas amostras foi retirada previamente com peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

As amostras foram secas em estufa a 40 °C e dispersas com ultrassom a 200 J g⁻¹ (por aproximadamente 1' 30''), conforme metodologia proposta por Lunardi (2002) para solos e adaptada por Poletto et al. (2006) para sedimentos fluviais em suspensão. Após esses procedimentos, as amostras foram inseridas no analisador de partículas a laser, o que possibilitou as leituras das frações granulométricas que compunham cada amostra.

5.2.7 Correção das concentrações de metais em função do tamanho de partículas

Segundo Horowitz (1991 e 1995), fatores físicos, como a granulometria, estão fortemente associados com a concentração dos elementos traços nos sedimentos. A maioria dos elementos traços tende a se concentrar nos sedimentos de granulometria mais fina, principalmente na fração argila. O que, segundo Minella (2003), quando se comparam as concentrações dos elementos traço das fontes com os dos sedimentos em suspensão, a presença de material grosseiro nas fontes condicionaria a um efeito de diluição na amostra.

Portanto, os efeitos do contraste entre as granulometrias das fontes e das amostras de sedimentos em suspensão foram corrigidos através das frações obtidas pelo granulômetro laser, restringindo a análise para a fração <2 µm, conforme Carter et al. (2003), para evitar distorções entre as diferentes composições granulométricas devido ao “efeito de diluição”. Isso possibilita uma simples e conveniente maneira de corrigir todos os valores das propriedades dos *Fingerprintings* para cada fonte de sedimento (Walling et al., 1999).

A correção foi realizada através da Equação (1), adaptado de Horowitz (1991), para possibilitar uma melhor comparação das fontes com os sedimentos em suspensão.

$$Z_{si} = C_0 \left[\frac{100}{(100 - F_{arS})} \right] \quad (1)$$

onde:

Z_{si} é a correção média da concentração da propriedade traço “i” da fonte “s”;

C_0 é a concentração média original da propriedade traço “i” da fonte “s”;

F_{arS} é a porcentagem da fração maior que 2 µm (argilas) das amostras da fonte “s”.

5.2.8 Discriminação das fontes de sedimentos

5.2.8.1 Teste Kruskal – Wallis H-test

As concentrações totais médias de 11 propriedades (cromo, cobre, cobalto, arsênio, níquel, chumbo, cádmio, zinco, ferro, manganês e carbono orgânico total) das fontes e dos

sedimentos em suspensão, após a correção das granulometrias, foram analisados pelo teste Kruskal – Wallis H -test, que é um teste não-paramétrico e identifica quais das variáveis químicas e físicas selecionadas são capazes de discriminar as fontes de sedimentos, e assim, serem utilizadas nos modelos de classificação (Collins & Walling, 1997).

Todas as análises da capacidade discriminante dos elementos supra citados terão um nível de significância de 5%, sendo utilizadas as propriedades que exibirem diferenças individuais entre as fontes e excluindo-se aquelas que não apresentarem uma boa capacidade discriminante.

O teste Kruskal-Wallis H -test (Walling & Collins, 2000) permite testar uma hipótese nula em que “ k ” amostras independentes são provenientes de uma mesma população. O teste é baseado em estatística (Equação 2):

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{s=1}^k \frac{R_s^2}{nl} - 3(n+1) \quad (2)$$

onde:

R_s é a soma dos *ranks* ocupados pela fonte “ s ”;

nl é o número de observações da fonte “ s ”;

n é a soma dos “ nl ’ s ”;

k é o número de fontes.

Quando o $n_s > 5$ (número de amostras) para todas as fontes, o teste H se aproxima de uma distribuição Qui-quadrada com “ $k-1$ ” graus de liberdade. Desta forma, podemos testar a hipótese nula, comparando o valor de “ H ” calculado pela Equação (2) com os valores críticos presentes em tabelas de distribuição Qui-quadrada. A hipótese nula (H_0) a ser testada é que as populações são idênticas, e a hipótese alternativa (H_1) é que as populações diferem (Minella, 2003).

H_0 : amostras independentes pertencentes à mesma população

H_1 : nem todas as amostras são da mesma população

Quando o valor de “ H ” calculado exceder o valor crítico de “ H ”, com “ $k-1$ ” graus de liberdade e grau de significância 5%, dizemos que a hipótese nula deve ser rejeitada, ou seja, a probabilidade (5% ou menos) de se observar diferenças nas amostras é pequena, se

as observações são provenientes da mesma população, ou seja, a variável apresenta capacidade discriminante entre as fontes (Minella, 2003).

5.2.8.2 Classificação das amostras de sedimentos em suspensão

Nessa fase, foram selecionados os elementos de maior significância nos testes anteriores e montada uma análise multicomponente desses elementos (*Fingerprinting*), para gerar a melhor classificação da origem das fontes desses elementos. Para determinar as proporções que cada fonte tem para os sedimentos em suspensão coletados em cada evento, foram utilizados os modelos de otimização propostos por Yu & Oldfield (1989) e Collins et al. (1997) e métodos de classificação de amostras (Johnson & Wichern, 1992).

Segundo Walling & Woodward (1995), o conjunto de propriedades a serem escolhidas deveriam refletir diferentes controles e comportamentos do processo de emissão de sedimentos para maximizar o grau de discriminação fornecido pelo conjunto de variáveis. Sendo que os resultados do modelo linear (Equação 3) descrevem a relação numérica entre as proporções das fontes e os parâmetros da “mistura” de sedimentos em suspensão.

$$Y_i = \sum_{s=1}^n a_{is} P_s \quad (s=1,2,3,\dots,n) \text{ e } (i=1,2,3,\dots,m) \quad (3)$$

onde:

Y_i é o valor da variável “ i ” obtida no sedimento em suspensão;

a_{is} são os coeficientes do modelo linear (concentração do elemento químico “ i ” na fonte “ s ”);

P_s é a proporção da massa da fonte “ s ”, podendo ser apresentados como um conjunto de funções lineares de “ m ” e “ n ” fontes.

A compilação das equações do modelo linear da equação (3) foi determinada a partir desta metodologia, obtendo um conjunto de variáveis independentes (análises das “ n ” propriedades nas “ m ” fontes) e dependentes (análises das “ n ” propriedades) em cada evento monitorado.

Segundo Collins et al. (1997), o modelo executa o conjunto de equações por meio de uma função objetiva (Equação 4), que otimiza os parâmetros (P_s) pelo método dos mínimos quadrados, estimando a contribuição das fontes para o evento analisado.

$$\sum_{i=1}^m \left\{ \left(C_i - \left(\sum_{s=1}^n P_s C_{si} Z_s \right) \right) / C_i \right\}^2 \quad (4)$$

onde:

C_i é a concentração da variável traçadora “ i ” na amostra de sedimentos em suspensão;

P_s é a proporção de contribuição da fonte “ s ”;

C_{si} é o valor médio da variável traçadora “ i ” obtida na fonte “ s ”;

Z_s é o fator de correção da granulometria para a fonte “ s ”.

Como entende-se que o material coletado é composto em sua totalidade, através das fontes avaliadas, deve-se inserir duas restrições ao algoritmo (Minella, 2003). As restrições são:

- (a) a contribuição de cada fonte seja um valor não negativo (Equação 5);
- (b) o somatório das contribuições de todas as fontes seja igual a 1 (100%), conforme Equação (6).

$$0 \leq P_s \leq 1 \quad (5)$$

$$\sum_{s=1}^n P_s = 1 \quad (6)$$

O algoritmo foi compilado em planilhas do Excel[®] e executado utilizando o programa Solver[®]. Os resultados foram expressos em porcentagem da contribuição relativa de cada fonte para o evento analisado, conforme apresentado por Minella (2003).

Mas, segundo Carter et al. (2003), a utilização da média das concentrações das propriedades causa um erro relativo para os modelos mistos de cálculo na faixa de 8% a 20%, e que, mesmo assim, produz resultados com acuracidade razoável. Para Walling &

Collins (2000), o modelo é adequado para a identificação das fontes, se o Erro Médio Relativo (EMR) for menor que 15%.

Walling & Woodward (1995) utilizaram para avaliar os erros (soma dos quadrados dos resíduos) um algoritmo estabelecido e aprimorado por Collins et al. (1997), os quais se basearam no modelo linear multivariado (Equação 3) proposto por Yu & Oldfield (1989). O EMR de cada variável utilizada nos cálculos da contribuição das fontes em cada evento ou amostra analisada pode ser obtido através da Equação (7):

$$\left\{ \left[C_{ssi} - (C_{f1} * P_1 + C_{f2} * P_2 + C_{f3} * P_3) \right] / C_{ssi} \right\}^2 \quad (7)$$

onde:

C_{ssi} é a concentração da variável traçadora “i” na amostra de sedimentos em suspensão;

P_s é a proporção de contribuição da fonte “s” segundo o modelo;

C_{fs} é a concentração da variável traçadora em análise obtida na fonte “s”;

5.3 Estudos baseados nas digestões totais dos sedimentos

Esse estudo foi realizado para investigar a ocorrência de enriquecimento de alguns metais previamente selecionados dentro da área em estudo. Empregou-se a metodologia de digestões ácidas totais para as amostras de sedimentos fluviais em suspensão e para as obtidas como *background* e propôs-se a avaliação destes resultados por comparação com os valores tidos como de referência (*Guidelines*).

5.3.1 Coleta de amostras para o *background*

Para a obtenção das concentrações de metais, arsênio e COT utilizadas como *background* da bacia hidrográfica, realizou-se coletas de amostras de solo na área próxima à nascente do corpo d'água (dentro da área de estudo), local que apresenta fragmentos da vegetação original, ainda sem alterações antrópicas. Várias amostras foram retiradas de diferentes pontos da área, dividindo a mesma em três regiões com tamanhos similares, para se obter três amostras compostas que pudessem ser representativas do local amostrado (Figura 8).

5.3.2 Coleta de amostras de sedimentos fluviais em suspensão

As amostras de sedimentos fluviais em suspensão utilizadas para as análises de metais, arsênio e COT foram coletadas durante os eventos de chuva na seção hidrossedimentométrica no período de 2003 a 2006, sendo realizadas várias coletas durante a onda de cheia (subida e descida). As amostragens foram realizadas em diferentes momentos dos eventos para contemplar os possíveis efeitos da variabilidade temporal das concentrações de metais traço e da matéria orgânica decorrente das condições das vazões e das condições da bacia vertente.

As amostras de sedimentos em suspensão foram coletadas com o auxílio de um amostrador integrador do tipo US DH-81 para estudos de qualidade dos sedimentos que é feito de Teflon[®] (Figura 9). O material coletado foi transferido para galões de polipropileno de 20 litros (Figura 10), onde ficaram armazenadas por 24 horas antes de iniciada a concentração dos sedimentos por centrifugação. As amostras centrifugadas foram secas em estufa com temperatura máxima de 40°C por aproximadamente sete dias.

As amostras secas foram transferidas para frascos de polipropileno de 50 mL e congeladas, evitando-se o contato com utensílios de metal para que as amostras não fossem contaminadas, conforme procedimento sugerido por Horowitz (1991), Mudroch & Azcue (1995), Mudroch et al. (1997) e Poleto & Gonçalves (2006).



Figura 9 – Amostrador de sedimentos (integrador) para estudos de qualidade de sedimentos fluviais em suspensão US DH-81 utilizado durante as coletas de amostras de sedimentos.

Todos os galões, baldes e vidrarias envolvidas no procedimento de coleta e concentração dos sedimentos para posterior congelamento foram lavados com água destilada, mergulhados em solução de ácido nítrico 14% (v/v) por 24 horas e depois novamente enxaguados com água deionizada.



Figura 10 – Galão de polipropileno de 20 litros sendo utilizado para armazenar as amostras de sedimentos fluviais em suspensão.

5.3.3 Características mineralógicas

Foram realizadas análises mineralógicas de três amostras de sedimentos coletadas em suspensão e também da área preservada com vegetação natural para verificar se estas

amostras poderiam ser consideradas como amostras de *background*, caso ambas possuíssem as mesmas características mineralógicas. As três amostras foram selecionadas aleatoriamente entre os sedimentos fluviais em suspensão (com datas de 07/05/04, 21/09/04 e 02/11/04) e utilizadas as três amostras de sedimentos compostas que formaram o *background* local, sendo os resultados apresentados no Anexo 3.

O equipamento utilizado para realizar a caracterização mineralógica é um difratômetro de marca SIEMENS, modelo D5000, ano 1992, com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de Cobre nas condições de 40 kV e 25 mA, onde foi utilizado um grama de amostra para cada intervalo de varredura, sendo esta análise realizada no Instituto de Geociências da UFRGS.

A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo de análise é a seguinte:

- Amostra do *Pó*: 1 segundo para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $72^\circ 2\theta$;
- Amostra *Orientada Natural*: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$;
- Amostra *Orientada Glicolada*: 3 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$;
- Amostra *Orientada Calcinada (550 °C)*: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

Os minerais e/ou fases cristalinas são identificados através da medida das distâncias interplanares (valores de “d”) e das intensidades relativas dos picos nos difratogramas.

Os minerais identificados na análise total apresentam-se comparados com padrões do banco de dados do computador (JCPDS) e indicado ou referenciado sobre o pico mais importante e diagnóstico do mineral. As análises são interpretadas através do programa DIFFRAC^{PLUS} em que os picos são indexados no difratograma.

5.3.4 Elementos analisados nos estudos de digestão total dos sedimentos

Os elementos selecionados para esse estudo são os mais frequentemente encontrados em elevadas concentrações em áreas urbanas. Assim, foram determinados após as digestões totais o cromo (Cr), o cobre (Cu), o cobalto (Co), o níquel (Ni), o chumbo (Pb), o cádmio (Cd) e o zinco (Zn), além do arsênio (As).

5.3.5 Análises físicas e químicas dos sedimentos fluviais em suspensão e do *background*

As análises de digestão ácida total, COT e de granulometria realizadas para amostras de sedimentos fluviais em suspensão e do *background* seguiram, respectivamente, os protocolos descritos anteriormente nos itens 5.2.2, 5.2.5 e 5.2.6.

Os cuidados no manuseio, na limpeza e na utilização dos materiais, vidrarias e instrumentos utilizados seguem os mesmos procedimentos previamente descritos nos itens 5.2.3 e 5.2.4.

5.3.6 Interpretação dos resultados

Para avaliar o nível de contaminação e seus possíveis impactos ecológicos, é, portanto, considerado de grande valia analisar as concentrações totais de metais, As e COT, comparando-se essas concentrações com valores de referência ou *Guidelines*.

Assim, foram utilizados três *Guidelines* de forma complementar, onde o canadense da OMEE (1993) forneceu os limites para as concentrações de COT, os valores de referência holandês para solos e sedimentos (VROM, 2000) forneceram os limites para o cobalto, e o CONAMA (2004) que, mesmo sendo provisório, é o único padrão nacional e, portanto, serviu como limite para os estudos com os outros elementos analisados.

Os *Guidelines* canadense e holandês foram selecionados devido aos critérios utilizados nas suas formulações, que contaram com métodos ecotoxicológicos e consideraram a potencial exposição humana a esses contaminantes. Mesmo assim, as diferenças climáticas e dos solos limitam muito o uso desses valores de referência, o que procurou-se minimizar utilizando o *Guideline* nacional. Além desses critérios, foram grafados os valores das concentrações encontradas nas amostras de *background* local para avaliar o enriquecimento dos sedimentos em estudo por contaminantes de origem antrópica.

5.4 Aplicação da Metodologia de Extração Sequencial

5.4.1 Amostras de sedimentos fluviais em suspensão

Para a aplicação da metodologia de extração sequencial, foram selecionadas sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão em quantidade suficiente (> 5 gramas) para que todas as fases do processo pudessem ser realizadas. Procurando contemplar os quatro anos de estudo, foram utilizadas as amostras coletadas nos eventos de 12/11/03, 04/12/03, 22/09/04, 25/10/04, 18/05/05, 21/07/05 e 14/08/06.

5.4.2 Metais selecionados para os estudos de extração sequencial

Foram selecionados para os estudos de extração sequencial dois metais, o níquel (Ni) e o zinco (Zn), por serem encontrados em elevadas concentrações na bacia urbana e apresentarem diferentes características nas suas especiações (ligados a diferentes compartimentos geoquímicos).

A escolha dos dois elementos possibilitou discutir os resultados das extrações sequenciais sob diferentes aspectos, principalmente ao se abordar as diferenças sobre os riscos potenciais de liberação desses metais sorvidos nos sedimentos fluviais em suspensão para o ambiente aquático.

5.4.3 Instrumentos e vidrarias

As pipetas utilizadas durante o procedimento foram exclusivas para cada reagente. As vidrarias utilizadas para a extração sequencial foram lavadas com água destilada, ficando submersas em ácido nítrico 14% (v/v) por 24 horas e depois novamente enxaguadas com água deionizada.

Para a determinação da fase de extração residual (F5), foram utilizados Beckeres de teflon[®], onde estes foram aquecidos em um *hotplate* ou banho de areia, dentro de uma capela especialmente revestida para evitar reações explosivas entre o ácido perclórico e a fibra de vidro da capela.

A agitação das amostras, quando necessária, foi realizada em agitador horizontal de amostras. A centrifugação das amostras para separação do sobrenadante foi realizada a 4000 r/min por 30 minutos.

A determinação dos elementos selecionados para o estudo de poluentes na área de estudo foram analisados nos extratos resultantes da digestão total dos sedimentos utilizados em cada fase da extração sequencial, por espectroscopia de emissão indutiva de plasma acoplado (ICP-AES), da marca Perkin Elmer, pelo Laboratório de Solos da UFRGS.

5.4.4 Reagentes e soluções

Os reagentes analíticos e as soluções extratoras que foram preparados para as análises são da marca Merck[®], e a água utilizada para as diluições é do tipo Milli-Q (extra-pura).

As soluções de ácido nítrico, de hidróxi-amônio clorídrico e amônia utilizadas para o ajuste do pH e conservação de extratos foram preparadas apenas para o seu uso imediato, sendo descartados os volumes não-utilizados.

5.4.5 Protocolo utilizado

O procedimento de extração sequencial adotado para o estudo dos elementos traço selecionados, associados com os sedimentos em suspensão, é baseado no protocolo desenvolvido por Tessier et al. (1979) para extração sequencial com a especiação dos metais traço, utilizando uma adaptação na Fase 5 da referida metodologia, conforme sugerido por Horowitz et al. (2001).

As amostras previamente congeladas foram homogeneizadas em um almofariz de ágata, assim procedendo com apenas as amostras que foram utilizadas na extração, retirando-se e pesando 0,5 grama de amostra para cada fase da extração sequencial. Para cada fase as amostras foram analisadas em duplicata mais um “branco” (amostra “branca” foi feita utilizando-se os mesmos reagentes e procedimentos, mas sem a adição da amostra de sedimentos).

Na Tabela 13 é apresentado o protocolo desenvolvido por Tessier et al. (1979) e as condições necessárias para aplicação do método de extração sequencial. Nesta Tabela também é apresentada a alteração do protocolo na Fase nº 5 (F5), onde foram inseridos 12 mL de *Acqua Régia* (HNO₃ - HCl 3:1) para a destruição de compostos de enxofre, e que poderiam ocasionar acidentes (explosões) durante a utilização de HClO₄, conforme sugerido por Horowitz et al. (2001).

Tabela 13 – Protocolo de extração seqüencial de metais proposto por Tessier et al. (1979)

Estágio ou Fase	Fração	Reagentes	Tempo de agitação ou de reação, e temperatura
1	Trocáveis	8 mL 1 mol MgCl ₂ (pH = 7)	25°C por 1 hora
2	Associado aos carbonatos	8 mL 1 mol NaOAc (pH = 5)	25°C por 5 horas
3	Associado aos óxidos de Fe-Mn (ou redutíveis)	20 mL 0,04 mol NH ₂ OH.HCl em 25% v/v HOAc	96°C por 6 horas
4	Associado a matéria orgânica (ou oxidáveis)	3 mL 0,02 mol HNO ₃ 5 mL 30% v/v H ₂ O ₂	85°C por 2 horas
		+ 3 mL 30% m/v H ₂ O ₂	85°C por 3 horas
		+ 5 mL 3,2 mol NH ₄ OAc	25°C por 30 minutos
5	Residual	12 mL Acqua régia (HNO ₃ - HCl 3:1)	200°C até quase secar
		+ 6 mL HF – 2 mL HClO ₄	200°C até quase secar
		+ 6 mL HF – 2 mL HClO ₄	200°C até quase secar
		+ 2 mL HClO ₄	200°C até quase secar
		+ Diluição: 5 mL 5% v/v HNO ₃ em 50 mL H ₂ O	

Adaptado de: Tessier et al. (1979)

A simplificação adotada durante o desenvolvimento dessa metodologia, e que diminui os riscos de erros e resultados não-coerentes, pode ser observada na Figura 11, na qual são apresentados os passos a serem desenvolvidos durante o procedimento de extração seqüencial simplificado, formando um esquema piramidal. Esse esquema também reduz o

tempo das análises e o consumo de reagentes empregados durante os procedimentos das análises de extração sequencial.

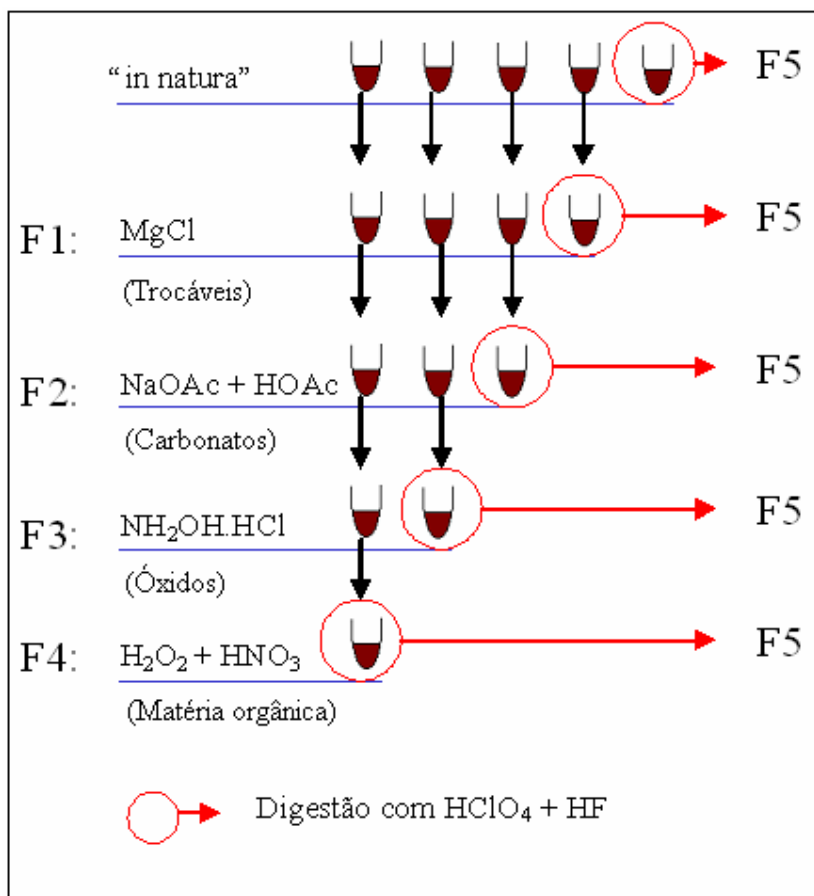


Figura 11 – Esquematização do procedimento de extração sequencial.

5.4.6 Controle de qualidade das análises

Entre as amostras de sedimentos fluviais em suspensão analisadas para este estudo, três amostras foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e o restante foi analisado no Laboratório da United States Geological Survey (USGS) em Atlanta.

Para o controle de qualidade das análises realizadas na USGS, foram utilizados 10 materiais de Referência Padrão, o NIST 2709, NIST 2711 MT. Soil, NIST 1646a, USGS MAG-1, USGS STM-1, USGS SDO-1, USGS SGR-1, USGS SCO-1, USGS QLO-1 e o USGS GSP-2.

5.4.7 Interpretação dos resultados

Para comparar os resultados encontrados para as diferentes frações da extração seqüencial entre os metais estudados, estes foram grafados em cinco frações individuais (gráfico de colunas do Microsoft Excel[®]), facilitando a visualização da distribuição dos metais nas diferentes fases, conforme metodologia utilizada por Bird et al. (2003) e Lee et al. (2005).

Numa segunda etapa, os valores ou porcentagens das duas primeiras frações (F1 + F2) foram agrupados em tabelas para auxiliar na avaliação da mobilidade destes elementos, conforme sugerido por Banerjee (2003) e Charlesworth et al. (2003).

Resultados e Discussão

6. Resultados e Discussão

6.1 Caracterização da Área de Estudo

6.1.1 Uso e ocupação do solo

A classificação e a análise da evolução do uso do solo nos últimos três anos, onde foram utilizadas duas imagens de satélite QuickBird® com resolução espacial de 0,60m, podem ser observadas nas Figuras 12 (dia 18 de dezembro de 2002) e 13 (dia 02 de maio de 2005). Para melhorar visualmente as duas figuras, agrupou-se em uma mesma tonalidade de verde a apresentação das áreas com vegetação remanescente (vegetação original da área), áreas de mata ciliar e de vegetação arbustiva ou rasteira (áreas compostas por pequenos arbustos e/ou árvores de pequeno porte com grande espaçamento entre elas).

Ao se comparar as diferenças entre as Figuras 12 e 13, fica visível não só o aumento das áreas impermeabilizadas, mas também o avanço de áreas com o solo exposto, ou descoberto. Áreas com o solo exposto, ou descoberto, em ambientes urbanos normalmente ocorrem devido à remoção da cobertura do solo para dar lugar a novas obras de construção civil, mas não é isso que está ocorrendo na presente área de estudo.

Em levantamentos de campo para avaliar o avanço das áreas com o solo exposto, ou descoberto, próximo a nascente, pôde-se perceber que a vegetação original inicialmente deu lugar a pastagens, mas por se tratar de uma área de grande declividade e com uma camada de solo pouco profunda, o processo erosivo proporcionou o afloramento de uma camada pedregosa (Figura 14).

Na Tabela 14 são apresentados os resultados referentes à evolução temporal do uso e ocupação do solo na área de estudo, conforme os resultados obtidos pela classificação das imagens de satélite QuickBird®.

Segundo o Código Florestal (Lei 4771, de 1965), áreas adjacentes à calha fluvial são consideradas de preservação permanente, onde a largura dessa faixa é definida em função da largura da calha fluvial. Através dos resultados, verificou-se que ocorreram alterações nos três últimos anos, como a diminuição da área com mata ciliar de 5,15% em 2002 para 3,57% em 2005. Segundo Cardoso et al. (2006), após a análise dos anos de 2002 e 2005, e dos levantamentos de campo, verificou-se uma redução significativa da

vegetação ciliar da bacia em decorrência da retirada e ocupação descontrolada e irregular em áreas próximas a calha fluvial.

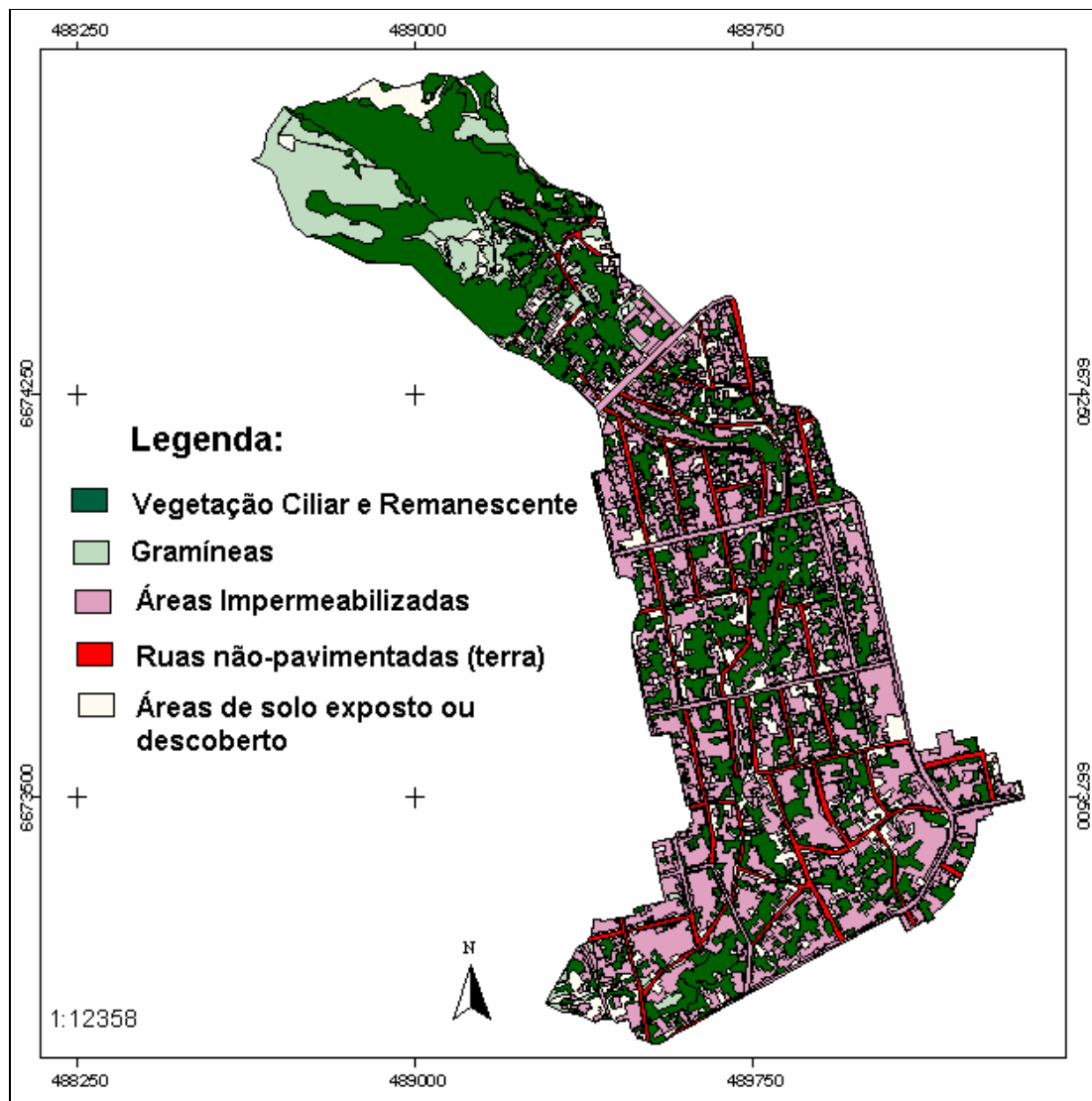


Figura 12 – Classificação do uso e ocupação do solo: imagem de satélite de 18 de dezembro de 2002.

Fonte: Poletto et al. (2005)

Os levantamentos também mostraram que 15% das habitações da bacia se situam na faixa de 10 a 15 metros a partir das margens do corpo d'água (área de vegetação ciliar), no que deveria ser um local de preservação permanente. Menos de 39,50% do comprimento total do corpo d'água possui algum resquício da mata ciliar, conforme analisado com o auxílio da imagem de satélite de maio de 2005. Essa condição apresenta várias implicações diretas ao ambiente e à própria sociedade. A primeira diz respeito ao

risco que estas populações enfrentam por viverem nesses locais, onde as enchentes são freqüentes. A segunda refere-se aos impactos negativos causados ao ambiente fluvial ocasionados pela retirada da mata ciliar e pelo lançamento direto de efluentes domésticos e resíduos sólidos dentro do corpo d'água.

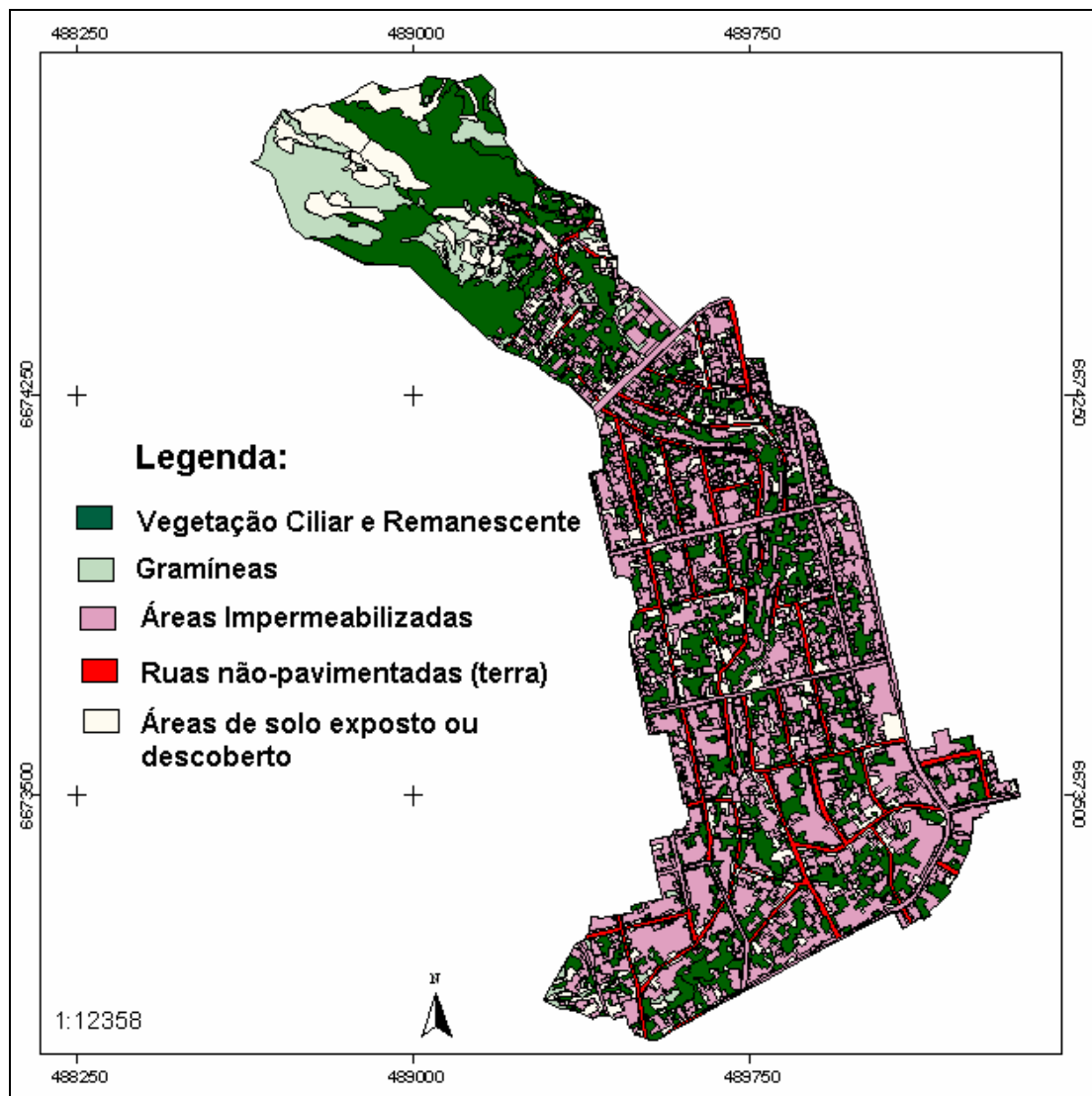


Figura 13 – Classificação do uso e ocupação do solo: imagem de satélite de 02 de maio de 2005.

Fonte: Cardoso et al. (2006)

Com a retirada da mata ciliar e a ocupação das áreas próximas a calha fluvial, ocorre uma redução da resistência das margens à ação erosiva do escoamento, o que contribui para um aumento da instabilidade da calha fluvial (Leopold, 1994). Sob o ponto

de vista ecológico e de qualidade da água, a retirada da mata ciliar também acarreta um impacto negativo devido ao aumento da temperatura da água (Odum, 1988).

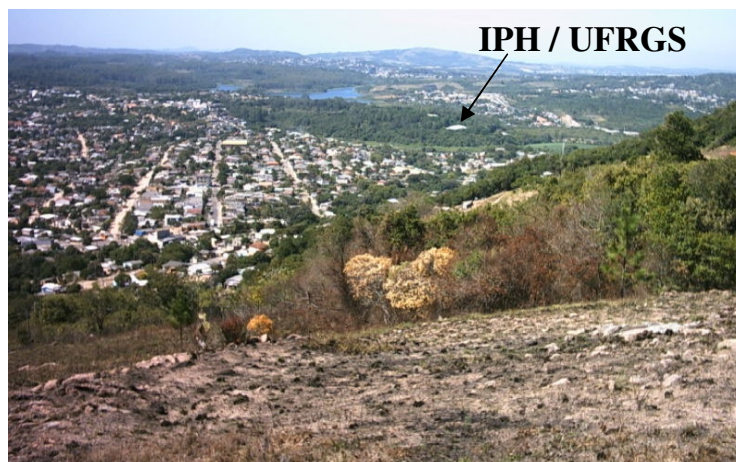


Figura 14 – Solo exposto ou descoberto próximo a nascente do corpo d'água da área de estudo.

As áreas com vegetação remanescente (vegetação original da área ou mata secundária) representam 10,58%, enquanto que a vegetação arbustiva ou rasteira (vegetação de pequeno porte inserida na área pelos moradores ou órgãos públicos) corresponde a 12,55% da bacia. Alves (2000) em seu estudo realizado através de fotos aéreas datadas de 1966, 1982 e 1990, já constatava uma grande diminuição da cobertura vegetal original da área em estudo devido à expansão da ocupação urbana, passando de 43,5% em 1966, para 18,9% em 1990.

Tabela 14 - Tabela de evolução das classes de uso e ocupação do solo da área de estudo durante os anos de 2002 e 2005

Classes	Área 2002 (km ²)	Área 2002 (%)	Área 2005 (km ²)	Área 2005 (%)
Área impermeabilizada	0,32	37,93%	0,35	42,57%
Solo descoberto	0,08	9,51%	0,15	18,56%
Ruas não-pavimentadas	0,05	6,40%	0,05	6,13%
Vegetação arbustiva/rasteira	0,15	18,52%	0,10	12,55%
Vegetação remanescente	0,11	12,92%	0,09	10,58%
Mata ciliar	0,04	5,15%	0,03	3,57%
Gramíneas	0,08	9,58%	0,05	6,04%
Área Total (km²)	0,83	100%	0,83	100%

Fonte: Cardoso et al. (2006)

Os demais usos do solo da bacia mostram que em maio de 2005 mais de 42,57% da área encontrava-se impermeabilizada, sendo considerados nesses estudos as ruas

pavimentadas, os estacionamento, os calçamentos e as edificações residenciais e comerciais. Assim, conforme Klein (1979), a situação da área em estudo poderia ser considerada como crítica com alto potencial de danos ao ecossistema aquático devido ao aumento dos processos erosivos e de sedimentação sofridos pela calha fluvial.

Em relação às áreas onde o solo se encontra exposto ou descoberto (áreas em construção, áreas degradadas e ruas não-pavimentadas), essas representam mais de 18,56% da área da bacia, conforme as informações obtidas na imagem de maio de 2005 (Figura 13 e Tabela 14). Essas áreas devem ser consideradas de alta fragilidade ambiental, pois são as mais suscetíveis à ocorrência dos processos erosivos, tornando-se uma fonte potencial de produção de sedimentos na bacia, especialmente as ruas não-pavimentadas que representam 6,13% da área da bacia e podem ser consideradas como áreas produtoras de sedimentos e de transferência de sedimentos da bacia vertente para a calha fluvial.

6.1.2 Dados sócio-econômicos

A sub-bacia estudada apresenta uma população de aproximadamente 4.901 habitantes, distribuída numa densidade média de 5.811 hab km⁻², o que é uma taxa de ocupação alta se comparada com a maior densidade demográfica do estado, que é do município de Porto Alegre com 2.904 hab km⁻². Do total dessa população, 69% trabalha na cidade de Porto Alegre ou em outras cidades vizinhas. A área possui 1.733 edificações, onde 90% são residenciais, 4% comerciais (açougues, mini-mercados, pequenas lojas e oficinas) e 6% mistas, o que caracteriza essa área como predominantemente residencial.

A renda das famílias e a distribuição espacial agrupada em duas faixas de renda (até três salários mínimos e mais que três salários mínimos por família) podem ser observadas na Figura 15. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), as pessoas que sobrevivem com menos de US\$100,00 por mês são consideradas pobres. Segundo o censo realizado pelo IBGE em 2002, 22,1% dos moradores da cidade de Porto Alegre estão inseridos nessa faixa. Observando a distribuição de renda familiar apresentada na Figura 15, pode-se considerar que quase 58% dos habitantes dessa bacia urbana são formados por uma população de baixa renda, conforme os índices da OMS. Também pode-se observar na Figura 15 algumas aglomerações de famílias de baixa renda concentradas próximas a calha fluvial ou em áreas de vegetação ciliar que foram invadidas.

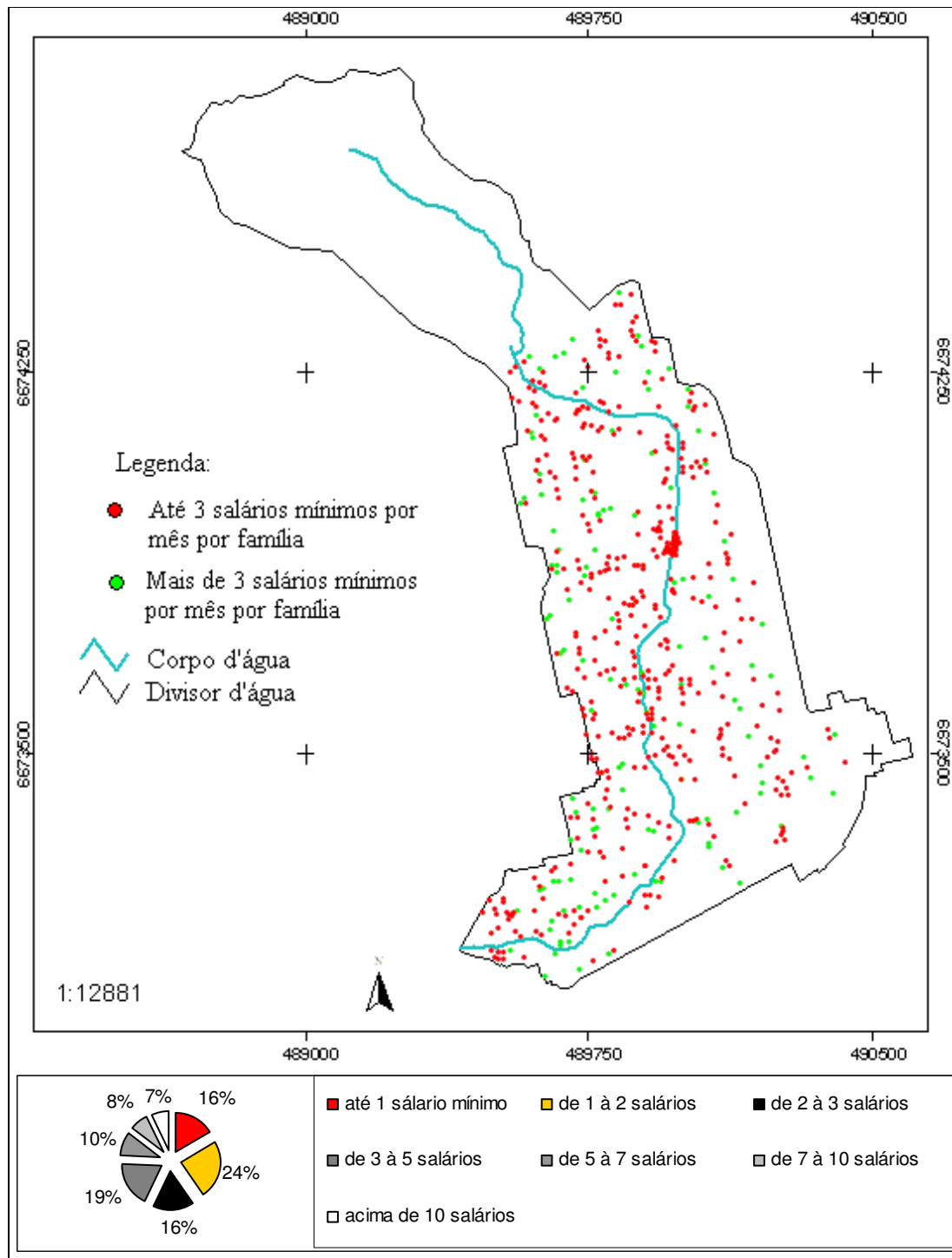


Figura 15 - Distribuição da renda familiar e a distribuição espacial da renda familiar divididas em duas faixas de renda (até três salários mínimos e mais que três salários mínimos por família).

Já em relação aos padrões etários, a população da bacia apresenta-se bem distribuída dentro das várias faixas de idade, conforme pode ser visto na Figura 16.

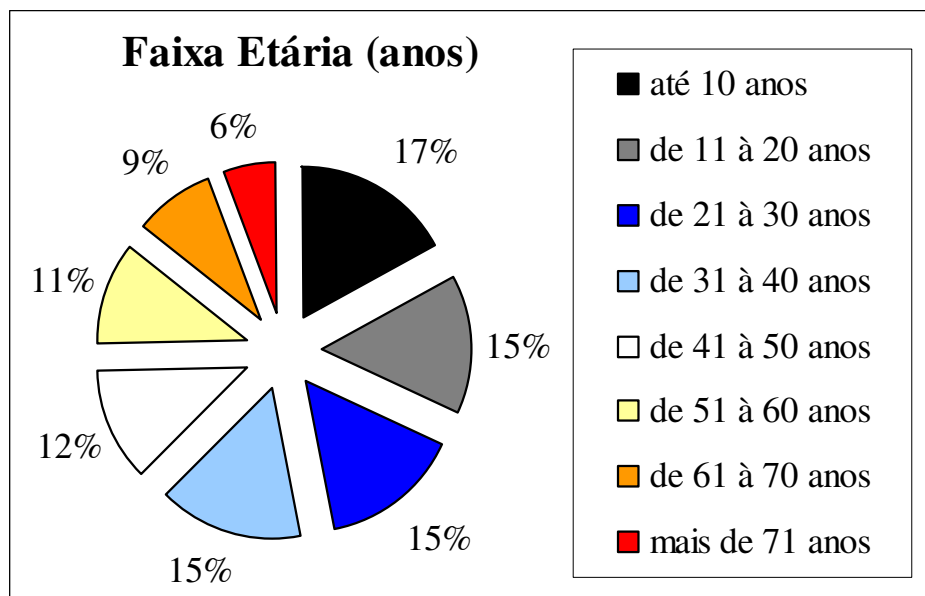


Figura 16 - Faixa etária da população que habita a área de estudo.

Fonte: Poletto et al. (2005)

O grau de escolaridade mostrado na Figura 17 demonstra que o nível de educação formal dos moradores é bastante baixo, uma vez que 42% dos residentes não possuem o primeiro grau completo. Outro aspecto verificado nessa bacia é que existem vários núcleos de famílias com baixo nível de escolaridade morando próximas ao corpo d'água. Nessas áreas foram identificadas as formas mais inadequadas de saneamento básico e as habitações mais precárias.

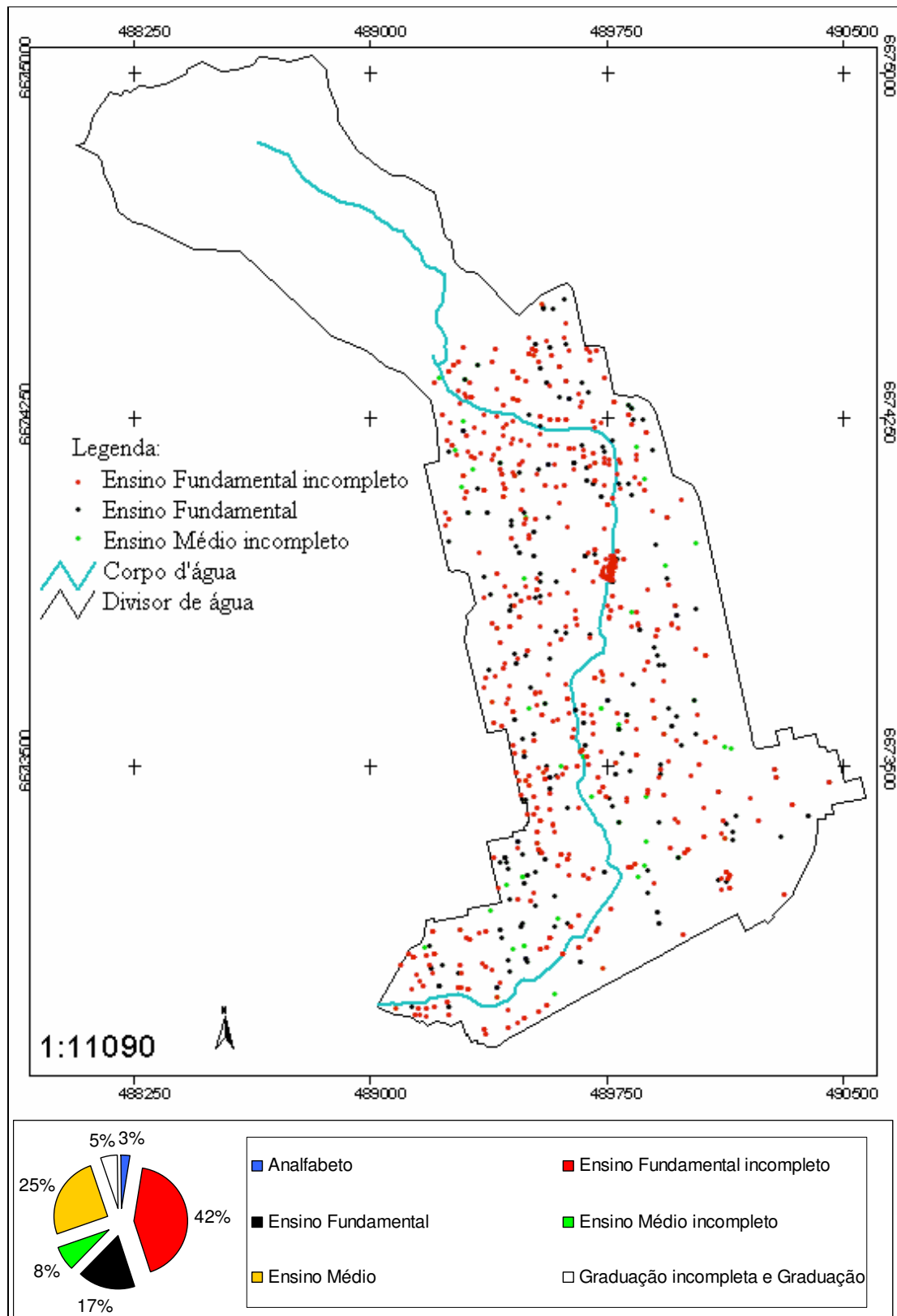


Figura 17 - Escolaridade da população local e a distribuição espacial das três classes de menor escolaridade.

6.1.3 Infra-estrutura urbana

Através do levantamento referente à infra-estrutura urbana, constatou-se que 31% das ruas ou passagens de acesso presentes na área são pavimentadas (asfalto ou paralelepípedos) e 69% são não-pavimentadas, ou de terra. As ruas não-pavimentadas foram consideradas como uma das mais importantes fontes potenciais de sedimentos disponíveis de serem carreados para dentro do corpo d'água, pois verificou-se, nos levantamentos de campo, a presença constante de sulcos de erosão, especialmente nas ruas onde os terrenos apresentam uma maior declividade.

O abastecimento de água potável atinge aproximadamente 100% da população, porém não existe sistema de captação de esgoto sanitário doméstico. Pode-se observar na Figura 18 os diferentes destinos a que são expostos os dejetos domésticos (esgoto) da área de estudo.

Segundo Poletto et al. (2005), a maior parte desses esgotos são clandestinos (31%), isto é, lançam o esgoto sanitário doméstico *in natura* para o corpo d'água, 43% fizeram ligação direta com a canalização de drenagem de águas pluviais e o esgoto acaba chegando a calha fluvial, 7% das casas construíram fossas rudimentares (fossa negra), e os 19% restantes construíram fossas rudimentares e as ligaram com a canalização de drenagem de águas pluviais para não realizar a devida manutenção (esgotamento sazonal), ou seja, o esgoto também vai para o corpo d'água depois de algum tempo. Essa condição constitui-se em uma das fontes potenciais de contaminação do sistema fluvial da bacia, pois podem estar aportando no corpo d'água além de matéria orgânica, agentes patogênicos, metais pesados e nutrientes.

O lançamento direto de esgoto para dentro do corpo d'água aparece como um fator de transmissão de doenças e transforma a área de estudo em uma condição insalubre para a realização das coletas de amostras e estudos complementares. Este tipo de condição exige que medidas preventivas sejam tomadas para que os riscos de contaminação dos técnicos sejam minimizados, conforme sugerido por Merten & Poletto (2006).

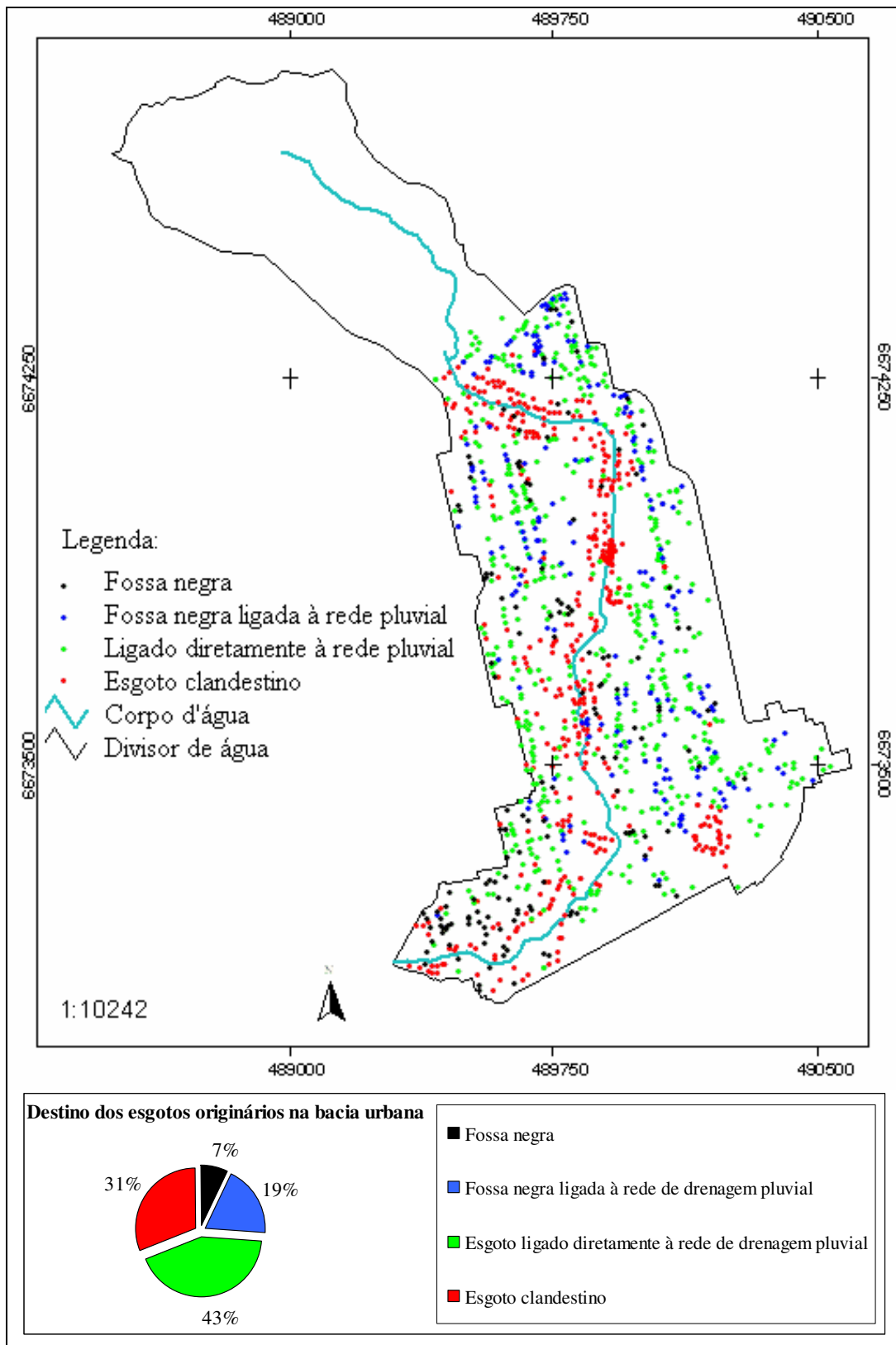


Figura 18 – Tipos de destinação dada aos esgotos gerados na área de estudo.

6.1.4 Características da água superficial

Algumas variáveis referentes à qualidade da água do corpo d'água foram medidas durante os eventos e em períodos de estiagem. Essas características tornam-se importantes para se entender como o ambiente urbano está afetando esses parâmetros e que influência poderá exercer sobre os sedimentos no que diz respeito ao transporte e acumulação de contaminantes.

Quando se pensa em variáveis, como o pH e o Eh, e sua influência nos processos de sorção e dessorção de metais nos sedimentos em suspensão, é importante ressaltar que o ambiente deste estudo (corpo d'água) é uma área de transição desses sedimentos e que, portanto, o risco potencial ocorre principalmente devido ao aporte desses sedimentos em um corpo d'água secundário ou em um ambiente lacustre com características diferentes das originais, como, por exemplo, um ambiente com pH mais ácido devido a efluentes industriais.

6.1.4.1 pH

O estudo do pH realizado com 44 amostras de água superficial coletadas no exutório da bacia forneceu um pH médio de 7,45, e mediana de 7,51, com valor máximo de 8,65 e mínimo de 5,56, com desvio padrão de 0,55. Em WHO (1993), um pH na faixa de 6,5 – 8,5 é considerado aceitável quando se pensa em água potável, e, segundo Lima (2001), o pH da grande maioria dos corpos d'água varia entre 6 e 8.

Pôde-se perceber durante o período de estudo que, na maior parte do tempo, a água apresenta pH alcalino, sendo isso revertido apenas após alguns períodos chuvosos e de intensa precipitação.

6.1.4.2 Potencial redox (Eh)

O potencial redox médio de 38 amostras de água superficial coletadas no exutório da bacia foi de -15,45 mV e mediana de -27,5 mV, com valor máximo de 124 mV (ocorridos geralmente após as precipitações) e mínimo de -170 mV (valores negativos ocorreram principalmente em períodos de estiagem), com desvio padrão de 83,39.

Com esses resultados, pode-se observar que se trata de um ambiente reduzido na sua maior parte do tempo, tornando-se menos reduzido durante os eventos chuvosos

devido ao efeito diluição causado pelo volume precipitado que é adicionado ao sistema fluvial. É comum, em ambientes aquáticos com grandes concentrações de matéria orgânica (MO) decomponível, a ocorrência de valores negativos de Eh, isso porque a MO fornece energia para os processos vitais dos microorganismos e é uma fonte de elétrons para as reações de redução.

6.1.4.3 Oxigênio dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido foi analisado em 40 amostras de água superficial coletadas no exutório da bacia e apresentou um valor médio de $3,25 \text{ mg L}^{-1}$ e mediana de mesmo patamar, com valor máximo de $6,8 \text{ mg L}^{-1}$ (faixa ocorrida durante poucos eventos de chuva) e mínimo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (comum em períodos de estiagem), com desvio padrão de 1,7.

Os aumentos nas concentrações de OD sofreram a influência direta da diluição causada pelo volume de água inserido no sistema fluvial devido às precipitações que ocorreram na área de estudo. As concentrações de oxigênio dissolvido na água do fluxo podem ser consideradas muito baixas e estar inviabilizando a sobrevivência de organismos vivos, tais como peixes e macroinvertebrados, tanto nessa área quanto em locais com características similares. Segundo a Resolução do CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005), devido às concentrações de OD encontradas nesse corpo d'água, este seria classificado como Classe 4, ou seja, a última classe apresentada para corpos d'água doce.

6.2 Fontes de Sedimentos

Através da caracterização da área de estudo foi possível verificar que tanto as condições sócio-econômicas da população quanto a ausência de infra-estrutura urbana tornam esta bacia bastante representativa de áreas periféricas da maioria das grandes cidades brasileiras. A falta de infra-estrutura urbana e a ocupação irregular do ambiente ripário produzem grandes alterações ao ecossistema fluvial especialmente devido à presença dos sedimentos e dos poluentes adsorvido a estes. Desta forma, o desenvolvimento de métodos capazes de identificar e quantificar fontes de sedimentos é considerado uma fase importante nos estudos de contaminação ambiental.

Para a aplicação do método de identificação de fontes, analisou-se inicialmente amostras compostas de sedimentos que foram coletadas em diferentes áreas da bacia para caracterizar as principais fontes de sedimentos. Resultados obtidos para as concentrações médias das 11 propriedades traçadoras utilizadas são apresentadas na Tabela 15.

A escolha das 11 propriedades apresentadas na Tabela 15 deve-se principalmente a tentativa de maximizar a utilidade dos dados gerados durante os estudos, ou seja, as propriedades analisadas para caracterizar as fontes potenciais de sedimentos são as mesmas utilizadas nos estudos de digestão ácida total. Portanto, a seleção das mesmas características para os dois estudos viabilizou a utilização dos resultados das análises realizadas para os sedimentos fluviais em suspensão nos estudos de *Fingerprinting*.

Tabela 15 – Concentrações médias ($\mu\text{g g}^{-1}$) das 11 variáveis analisadas nos sedimentos coletados nas fontes potenciais de sedimentos e utilizadas para os estudos de discriminação das fontes de sedimentos fluviais em suspensão

Propriedades	Fontes Relativas de Contribuição (Concentrações médias em $\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Ruas Pavimentadas	Ruas de Terra	Calha fluvial
As	52,07	71,06	62,63
Zn	377,64	139,95	201,73
Co	24,05	28,50	24,91
Pb	79,66	36,45	49,78
Cd	0,45	0,26	0,39
Ni	17,12	9,15	11,80
Fe	25301,08	25497,74	24692,02
Mn	608,12	971,99	555,94
Cr	35,19	20,41	23,52
Cu	98,81	17,27	57,79
COT (%)	2,97	0,60	3,08

Para dar início ao estudo de caracterização das principais fontes de sedimentos em suspensão da área urbana, fez-se necessário testar as variáveis selecionadas e sua capacidade em discriminar estas fontes. Aplicou-se o teste Kruskal Wallis *H test* para as 11 propriedades obtidas nas análises das amostras de sedimentos das fontes potenciais de sedimentos em suspensão, levando-se em consideração que quanto maior for o valor de *H* menor é o de *P* e, conseqüentemente, maior capacidade discriminante terá essa propriedade. A Tabela 16 apresenta os resultados dos testes Kruskal Wallis *H test* aplicado às 11 variáveis das fontes de sedimentos, sendo selecionadas para os estudos finais apenas sete variáveis (As, Pb, Ni, Mn, Cr, Cu e COT) que apresentaram um nível de significância de $P \leq 0,05$. As quatro variáveis descartadas (Zn, Co, Cd e Fe) apresentaram um $P \geq 0,05$, sendo consideradas fora da faixa discriminante considerada adequada pela literatura, conforme Minella (2003), sendo portanto eliminadas das próximas etapas.

Tabela 16 – Utilização do Kruskal Wallis *H test* para testar a discriminação das fontes (Considerando adequada uma significância de $P \leq 0,05$)

	As	Zn	Pb	Co	Cd	Ni	Fe	Mn	Cr	Cu	COT
<i>H</i>	13,75	4,59	6,99	2,19	4,25	8,23	0,17	8,31	8,53	16,66	17,75
<i>P</i>	0,0010	0,1007	0,0304	0,3330	0,1190	0,0163	0,9166	0,0156	0,0140	0,0002	0,0001

Após selecionadas as sete variáveis consideradas mais discriminantes (As, Pb, Ni, Mn, Cr, Cu e COT), foram calculadas as contribuições relativas das fontes de sedimentos e o Erro Relativo (ER) de cada variável para cada amostra ou evento utilizado, resultando em um valor médio (EMR) por evento como apresentado na Tabela 17.

Como pode-se observar na Tabela 17, mesmo com a utilização das variáveis mais discriminantes segundo o teste Kruskal Wallis *H test*, algumas amostras apresentaram $EMR \geq 0,15$ ou 15%, e que, segundo Walling & Collins (2000), tornam-se inadequadas para a identificação de fontes de sedimentos por inserir um alto grau de incerteza. Verificou-se que algumas propriedades que apresentavam um erro relativo $\geq 15\%$ estavam interferindo na média final do evento. Portanto, para cada evento ou amostra estudada foram novamente selecionadas apenas as variáveis que apresentaram um erro relativo considerado mais adequado ($\leq 15\%$), e calculou-se novamente as contribuições das fontes de sedimentos, resultando em $EMR \leq 0,15$ para quase todos os eventos. A exceção foi a amostra do estudo nº 28 (coletada dia 17/11/06), que continuou acima desse valor ($EMR \geq 15\%$), demonstrando a necessidade de um número maior de propriedades para assegurar

resultados dentro dos padrões previamente estabelecidos. Para superar essa limitação, Charlesworth et al. (2000) e Charlesworth & Lees (2001) propõem que na utilização da técnica do *Fingerprinting* em áreas urbanas seja utilizado um elevado número de propriedades traçadoras (metais, nutrientes, radiometria e características magnéticas), o que não foi possível no presente trabalho.

Tabela 17 – Erro Médio Relativo (EMR) calculado para as fontes de sedimentos nos estudos das 28 amostras coletadas durante os eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006

	n° do estudo de identificação das fontes de sedimentos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EMR (após primeira seleção)	0,10	0,09	0,08	0,20	0,11	0,08	0,15	0,17	0,12	0,17
EMR (após nova seleção das variáveis)	-	-	-	0,08	-	-	0,05	0,06	-	0,07

	n° do estudo de identificação das fontes de sedimentos									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
EMR (após primeira seleção)	0,15	0,16	0,15	0,14	0,09	0,11	0,09	0,25	0,36	0,13
EMR (após nova seleção das variáveis)	0,11	0,07	0,10	-	-	-	-	0,09	0,11	-

	n° do estudo de identificação das fontes de sedimentos									
	21	22	23	24	25	26	27	28	-	-
EMR (após primeira seleção)	0,23	0,14	0,18	0,12	0,15	0,27	0,14	0,36	-	-
EMR (após nova seleção das variáveis)	0,09	-	0,07	-	-	0,05	-	0,18	-	-

Na Tabela 18 apresentam-se os resultados das contribuições relativas das três fontes de sedimentos para as 28 amostras coletadas durante os eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006, calculadas com $EMR \leq 0,15$ (com exceção da terceira amostra do dia 17/11/06). Através desta Tabela, pode-se perceber que as contribuições médias das fontes de sedimentos foram originárias em 40,2% das ruas pavimentadas, 24,5% das ruas de terra (não-pavimentadas) e 34,4% da calha fluvial. Esses resultados diferem daqueles obtidos por Carter et al. (2003), que trabalhando em áreas mistas (bacias com áreas urbanas e rurais), concluíram que entre 43 a 84% dos sedimentos em suspensão tinham como fonte os depósitos de sedimentos da calha fluvial, 19% a 22% eram originários das estradas não-pavimentadas, e que os sedimentos urbanos depositados em áreas impermeáveis contribuíram, no máximo, com 20%. Entretanto, é importante considerar que os sedimentos transportados pelo escoamento superficial urbano são controlados pelo volume da precipitação e da disposição de material fino depositado nas estruturas de drenagem sobre as estradas e todas as superfícies impermeáveis (Bent et al., 2001). Portanto,

condições como intensidade das precipitações e a existência ou não de chuvas antecedentes poderão resultar em diferentes contribuições relativas das fontes. Por isso, pode-se perceber uma grande variação das contribuições relativas das fontes entre os eventos.

Tabela 18 – Contribuição relativa (m/m) das três fontes de sedimentos para 28 amostras coletadas durante os eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006, e o Erro Médio Relativo (EMR) recalculado para cada evento com as variáveis discriminantes selecionadas individualmente

Data	Fontes Relativas de Contribuição			EMR	Período entre Precipitação Precipitação as precipitações antecedente		
	Ruas Pavimentadas	Ruas de Terra	Calha fluvial		(mm)	(dias)	(mm)
01/11/03	26,1%	0,0%	73,9%	10,4%	*	*	*
12/11/03	56,0%	0,0%	44,0%	8,8%	*	*	*
12/11/03	97,9%	0,0%	2,1%	8,3%	*	*	*
04/12/03	54,6%	19,9%	0,0%	8,1%	46	-	-
04/05/04	95,0%	0,5%	4,4%	11,2%	251	1	8
18/05/05	23,0%	0,0%	77,0%	8,4%	51	1	15
24/06/04	74,1%	5,0%	20,9%	5,2%	79	1	1
01/07/04	10,0%	0,0%	90,0%	6,3%	113	2	2
30/07/04	51,0%	16,0%	33,0%	11,6%	135	1	2
19/08/04	61,1%	29,8%	9,1%	7,3%	17	1	87
10/09/04	59,1%	40,9%	0,0%	11,0%	147	1	11
22/09/04	37,6%	62,4%	0,0%	6,8%	198	1	91
25/10/04	69,7%	0,0%	30,4%	10,1%			
25/10/04	55,7%	44,3%	0,0%	13,9%	45	1	4
05/11/04	58,9%	41,2%	0,0%	8,7%	72	2	81
06/12/04	45,1%	0,0%	55,0%	10,8%	39	2	5
16/03/05	59,6%	0,0%	40,4%	9,4%	33	2	16
01/04/05	33,6%	66,4%	0,0%	9,4%	154	1	254
18/05/05	51,8%	8,0%	40,2%	10,5%	81	1	36
04/07/05	10,1%	89,9%	0,0%	13,1%	54	1	15
21/07/05	6,0%	0,0%	94,0%	9,1%	63	1	8
18/08/05	0,0%	60,7%	39,3%	14,4%	42	1	38
01/09/05	15,5%	29,4%	55,1%	6,7%	56	1	115
17/01/06	0,0%	32,8%	67,2%	12,1%	12	1	6
14/08/06	0,0%	25,0%	75,0%	14,7%	**	**	**
17/11/06	20,2%	0,0%	79,8%	4,8%			
17/11/06	41,2%	27,6%	31,3%	14,2%			
17/11/06	12,7%	87,3%	0,0%	17,8%	26	1	11
Média	40,2%	24,5%	34,4%	10,1%			
Mediana	43,1%	17,9%	32,1%	9,7%			
Desvio Padrão	27,9%	28,0%	32,3%	3,1%			
Mínimo	0,0%	0,0%	0,0%	4,8%			
Máximo	97,9%	89,9%	94,0%	17,8%			

* sem o pluviógrafo na estação hidrossedimentométrica

** Pluviógrafo em manutenção

Essas mesmas limitações, bem como a escolha dos momentos de amostragem dos sedimentos em suspensão durante os eventos, foram as duas condições que contribuíram de forma muito significativa para os resultados obtidos na aplicação do *Fingerprinting* neste

trabalho e geraram uma certa tendenciosidade nos resultados. No caso da escolha do momento de amostragem, optou-se por realizar a maior parte das amostragens no início dos eventos para a obtenção de maiores concentrações de sedimentos fluviais em suspensão e assim viabilizar as análises químicas de extração seqüencial (necessidade de mais de 5 gramas de amostra por análise).

Os efeitos do momento da amostragem sobre a variação da contribuição das fontes ficaram bastante evidentes quando foram calculadas as médias das contribuições das fontes para as amostragens realizadas mais próximo ao início da subida da onda de cheia (Tabela 19) e para as amostragens mais próxima da descida da onda de cheia (Tabela 20).

Tabela 19 – Contribuição relativa (m/m) das três fontes de sedimentos para as amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas próximas ao início dos eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006

	Ruas Pavimentadas	Ruas de Terra	Calha fluvial
Média	48%	25%	27%
Mediana	54%	22%	31%
Desv. Padrão	28%	27%	22%
Mínima contribuição durante os eventos	0	0	0
Máxima contribuição durante os eventos	98%	90%	67%

Tabela 20 – Contribuição relativa (m/m) das três fontes de sedimentos para as amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas próximas ao fim dos eventos de chuva ocorridos entre os anos de 2003 e 2006

	Ruas Pavimentadas	Ruas de Terra	Calha fluvial
Média	27%	31%	41%
Mediana	23%	27%	48%
Desv. Padrão	20%	32%	38%
Mínima contribuição durante os eventos	0	0	0
Máxima contribuição durante os eventos	60%	87%	90%

Portanto, analisando-se as Tabelas 19 e 20, percebe-se que há uma grande variação das contribuições das fontes relativas de sedimentos ao longo dos eventos de chuva, onde no presente estudo estas fontes se alteram de 48%, 25% e 27% (ruas pavimentadas, ruas de terra e calha fluvial, respectivamente) para 27%, 31% e 41%, quando comparado às amostragens realizadas no início do evento e no final do evento, respectivamente.

Os resultados encontrados reforçam a necessidade de se utilizar amostras compostas (acumular dentro de um recipiente várias amostras coletadas em um mesmo

evento de chuva) para se ter uma média das contribuições ou realizar a coleta e análise de várias amostras em um mesmo evento, realizando-se um estudo das variações das contribuições relativas das fontes ao longo do período, conforme previamente realizado e sugerido por Russel et al. (2001) e Carter et al. (2003). Para isso, o presente estudo realizou a coleta de três amostras ao longo de um mesmo evento com o espaçamento de uma hora entre as coletas. Na Figura 19, pode-se observar os pontos de coleta das três amostras obtidas no dia 17 de novembro de 2006, sendo as mesmas amostradas às 15:00, 16:00 e 17:00 horas. Um dia antes desta coleta de amostras, ocorreu um evento de chuva com a precipitação de 10 mm distribuídos ao longo do dia.

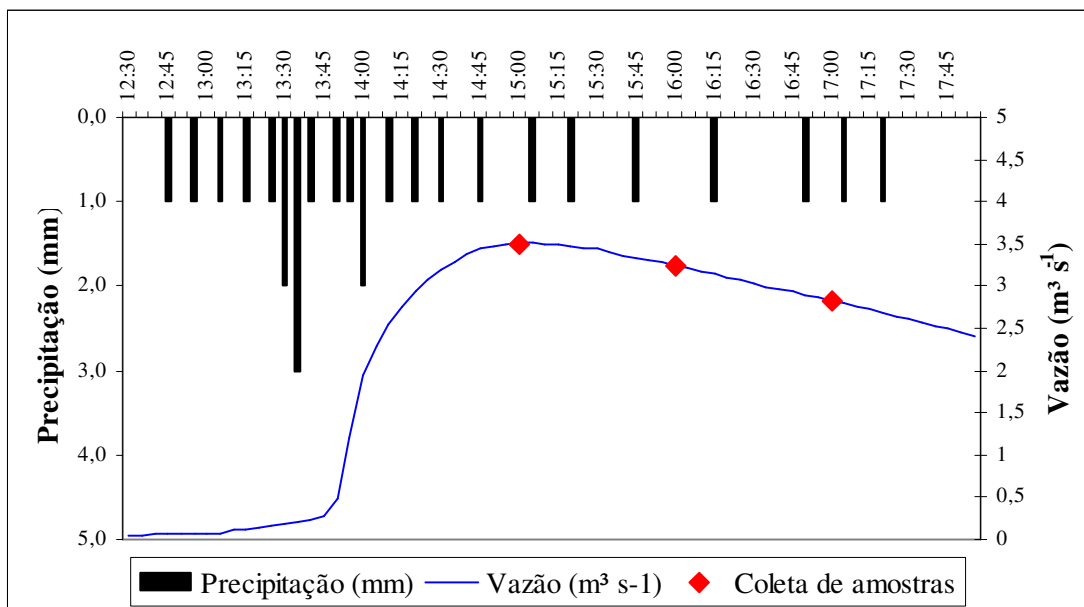


Figura 19 – Distribuição das amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas ao longo de um mesmo evento (Dia: 17/11/06).

Segundo os resultados obtidos nesse estudo e apresentados na Figura 20, há uma variabilidade das contribuições relativas das fontes de sedimentos ao longo dos eventos, e, portanto, de acordo com o período amostrado dentro do hidrograma de vazão, pode-se obter resultados tendenciosos.

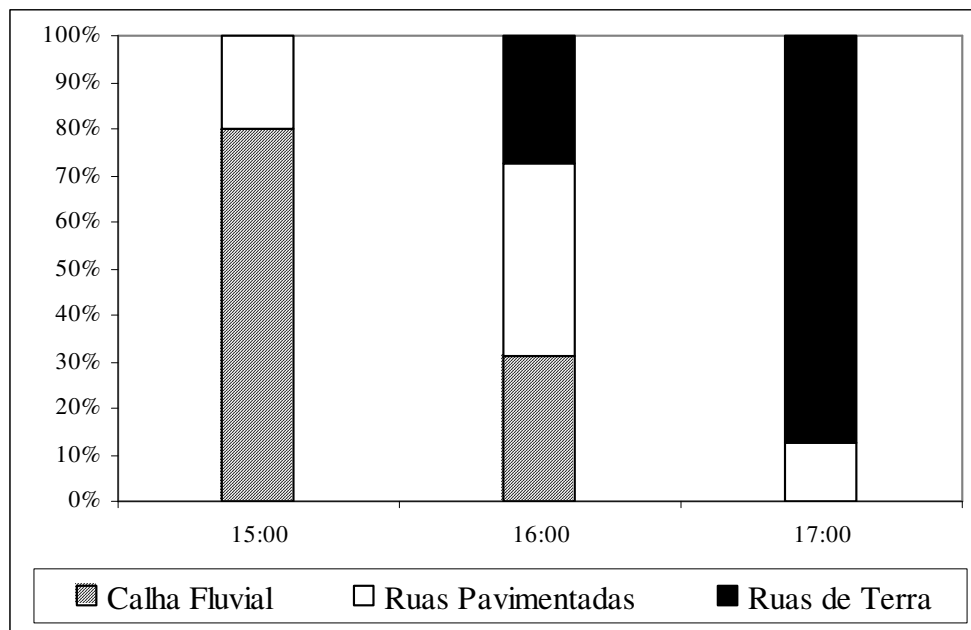


Figura 20 – Distribuição das contribuições relativas (m/m) das três fontes de sedimentos em três amostras coletadas ao longo de um mesmo evento (Dia: 17/11/06).

É importante considerar que a área onde este estudo foi realizado refere-se a uma bacia de cabeceira com alto grau de impermeabilização e que conseqüentemente apresenta tempos de resposta rápidos e isso pode se refletir também nas contribuições das fontes de sedimentos. Assim, a Figura 20 mostra que, próximo ao pico do evento, predominou a participação da calha fluvial como fonte contribuinte principal (79,8%), sendo transportado todo o material que estava prontamente disponível (todo tipo de matéria orgânica depositada nas margens e no leito da calha, aterros realizados nas margens do corpo d'água e os depósitos de sedimentos formados no leito fluvial) e uma porcentagem do material lavado das ruas pavimentadas (20,2%), presente desde o pico do evento devido a eficiência da rede de drenagem urbana. Na seqüência do evento, ocorre uma redução da participação dos sedimentos oriundos da calha fluvial (31,3%), dando lugar a uma contribuição maior de material proveniente das ruas pavimentadas (41,1%), fortalecida pelo efeito de lavagem que agora se faz pleno, e começando a fazer parte da mistura também o material originário das ruas de terra, ou não-pavimentadas (27,6%). Já na última amostra, ocorre uma redução nos sedimentos transportados das ruas pavimentadas (12,7%), mostrando um esgotamento das fontes calha fluvial e ruas pavimentadas. Nesta fase, a maior parte dos sedimentos transportados passa a ser proveniente das ruas de terra, ou não-pavimentadas (87,3%), o que caracteriza a importância dessa fonte na produção de sedimentos.

Um problema ocorrido na análise da última amostra coletada (17:00) é que foi impossível reduzir o EMR encontrado para um valor menor que 15%, o que poderia estar influenciando no resultado ou pelo menos levando a uma maior imprecisão na distribuição das contribuições relativas das fontes. Por isso, este resultado representa uma grande incerteza e deve ser visto com cautela.

Os resultados encontrados nos estudos das fontes contribuintes de sedimentos demonstram a variabilidade dessas contribuições entre os eventos e ao longo de um mesmo evento de chuva. Assim, as variações nas contribuições relativas das fontes de sedimentos devem se refletir também nos estudos de concentração total.

6.3 Estudos Baseados nas Digestões Totais dos Sedimentos

6.3.1 Caracterização dos sedimentos fluviais em suspensão

Antes de se iniciar os estudos sobre as concentrações totais de metais e arsênio presentes nos sedimentos fluviais em suspensão, faz-se necessário sua caracterização para, assim, possibilitar uma melhor compreensão dos processos envolvidos.

6.3.1.1 Granulometria das amostras dos sedimentos fluviais em suspensão

A granulometria das amostras de sedimentos fluviais em suspensão, quando analisada em relação à fração argila ($< 2 \mu\text{m}$), para um conjunto de 87 amostras coletadas entre os anos de 2003 e 2006, variou de 5,10% (m/m) a 57,66% (m/m), com média de 25,57% (m/m), mediana de 24,37% e desvio padrão de 12,16.

A fração $< 63 \mu\text{m}$ para o mesmo conjunto de amostras obteve valor mínimo de 86,37% (m/m) e máximo de 100% (m/m), com média de 99,31%, mediana de 100% e desvio padrão de 2,17. A variação das duas frações pode ser observada na Figura 21 e o conjunto de valores granulométricos pode ser observado no Anexo 2.

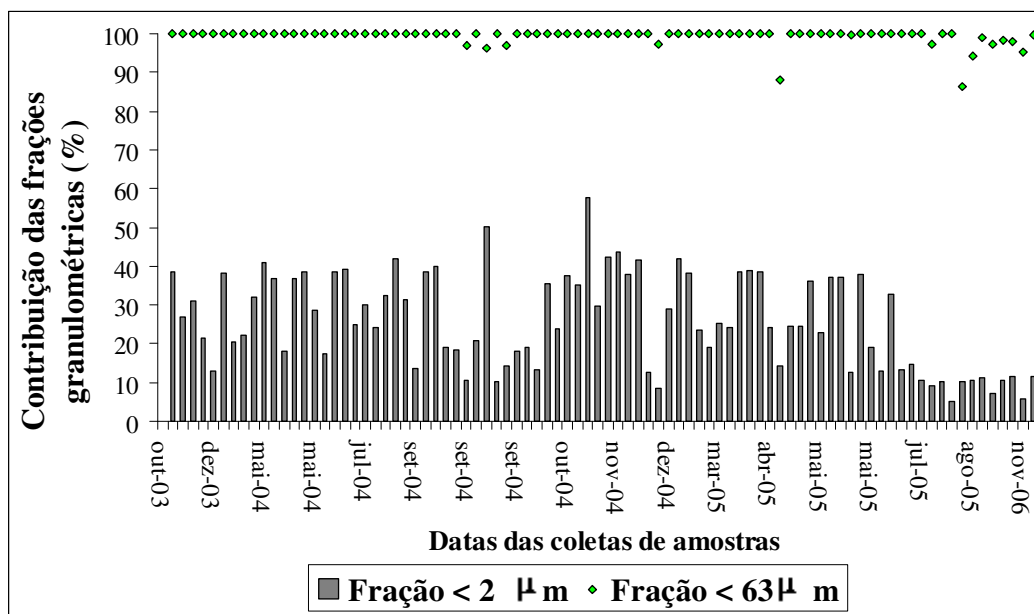


Figura 21 – Variação do tamanho das partículas de sedimentos (Frações $< 2 \mu\text{m}$ e $< 63 \mu\text{m}$) em 87 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.

Esses resultados mostram a predominância das frações finas nas amostras de sedimentos fluviais em suspensão, o que segundo Horowitz & Elrick (1987) e Horowitz (1991), tem uma alta correlação com a concentração de metais pesados.

6.3.1.2 Análises mineralógicas das amostras de sedimentos fluviais em suspensão e do *background*

Foram realizadas análises mineralógicas de três amostras aleatórias de sedimentos em suspensão (amostras números 16, 32 e 45, com datas de coleta de 07/05/04, 21/09/04 e 02/11/04, respectivamente, conforme Anexo 3.1) e de três amostras de solo compostas, coletadas na região da nascente do corpo d'água (amostras número M1, M2 e M3), e apresentadas no Anexo 3.2.

As análises dos minerais dos sedimentos em suspensão apresentaram minerais do tipo Caolinita, Quartzo, Esmectita e Ilita. As amostras coletadas próximas à nascente também apresentaram Caolinita, Quartzo, Ilita e Feldspato Alcalino.

Os resultados obtidos nesse estudo estão de acordo com a formação rochosa local, já que, mineralogicamente, as rochas de origem dos granitos são compostas principalmente de feldspato e quartzo.

Minerais como o Quartzo e a Caolinita possuem baixa CTC (capacidade de troca de cátions), mas minerais como Esmectita e Ilita possuem alta CTC, e portanto, o conjunto formado por esses minerais pode conferir cargas negativas capazes de atrair os cátions metálicos e isso pode se refletir na forma em que os metais pesados estão sendo transportados da bacia vertente para o exutório.

6.3.1.3 Carbono Orgânico Total (COT) contido nas amostras de sedimentos fluviais em suspensão

Pôde-se perceber que nas amostras coletadas no início dos eventos de chuva, principalmente em períodos de longa estiagem, ocorrem picos de concentração de matéria orgânica nos sedimentos fluviais em suspensão coletados no exutório da bacia em estudo, mas que, dependendo da intensidade da precipitação, estas concentrações decrescem rapidamente. Isso ocorre principalmente devido ao efeito de lavagem da calha fluvial e das ruas pavimentadas, conhecido como *first-flush*, formado pelo carreamento do material orgânico disponível nas fontes de sedimentos e pela retirada de algas e bactérias

filamentosas que se formam no leito da calha fluvial, típicas de locais providos de lançamentos de esgoto *in natura* e influenciando, portanto, a carga de MO transportada por um determinado período de tempo.

O carbono orgânico total obtido através das análises das 87 amostras de sedimentos em suspensão resultou em valores mínimos de 1,29% (m/m) e máximo de 20,30% (m/m), com média de 6,73% (m/m), mediana de 5,44% (m/m) e desvio padrão de 4,04. O conjunto de resultados das análises pode ser observado no Anexo 2.

A variação do COT nas amostras de sedimentos fluviais em suspensão ao longo do estudo e os limites ou valores de referência para as concentrações de COT contemplados pela OMEE (1993) são apresentadas na Figura 22.

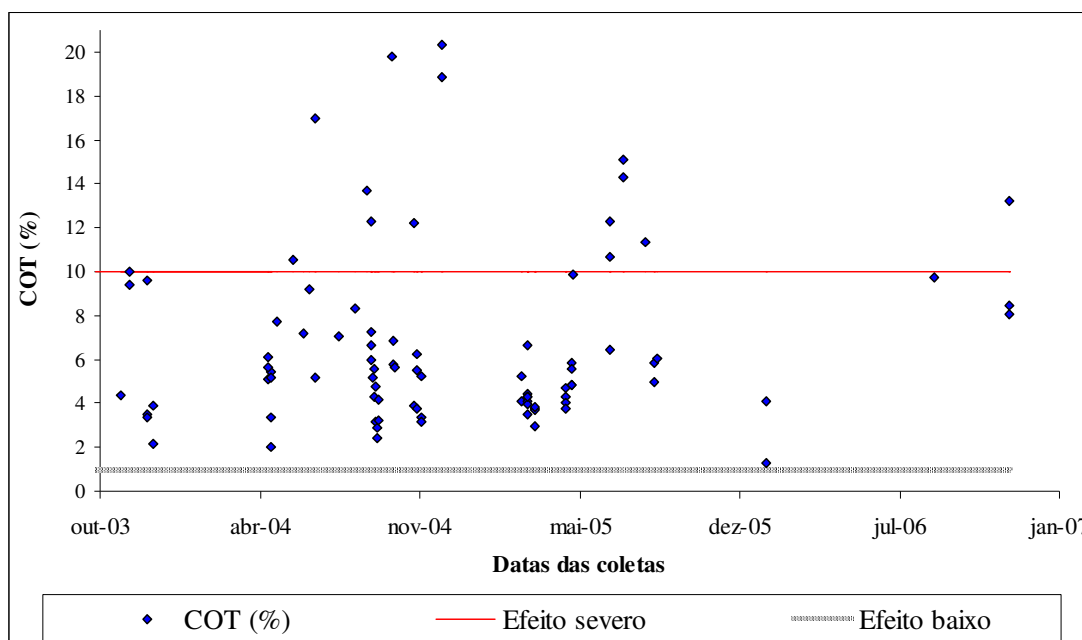


Figura 22 – Concentração de COT em 87 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, e os valores de referência estabelecidos pela OMEE (1993).

As porcentagens de COT encontradas podem ser consideradas altas, apesar de aparentemente a maior parte dos dados ficarem abaixo do limite máximo estabelecido pelo *Guideline* Canadense, já que é importante considerar que o tipo de ambiente na qual foram estabelecidos estes limites é predominantemente de clima frio. Assim, estes valores de referência têm uma correspondência com as baixas taxas de decomposição da MO que é típica das regiões de clima temperado. Neste trabalho, as altas concentrações de COT se

refletiram nas baixas concentrações de OD que foram apresentadas no item 6.1.4.3, e, portanto, as concentrações encontradas podem ser consideradas muito elevadas para um ambiente aquático de regiões de clima quente (tropicais e subtropicais).

6.3.2 Controle de qualidade das análises

Os procedimentos empregados para evitar problemas de contaminações durante o desenvolvimento da metodologia de extração química total e parcial, através de cuidados no manuseio de vidrarias e reagentes de alta qualidade, surtiu bons resultados, uma vez que as leituras médias dos testes em branco obtidos durante as análises apresentaram valores muito baixos ou quase nulos, conforme apresentado na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados médios das leituras das amostras em branco utilizadas durante as análises de digestão ácida total dos sedimentos fluviais em suspensão

	Elementos (mg L ⁻¹)							
	Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Co	As
Conc. média do branco	0,03	0,02	0,002	0,002	0,004	0,004	0,003	0,04

Com relação aos limites de detecção do equipamento ICP e a sua precisão durante as leituras dos extratos obtidos das digestões ácidas das amostras, pode-se comparar os limites calculados para as leituras dos metais nos sedimentos pelo ICP que são apresentados na Tabela 12 (item 5.2.3), com as concentrações totais médias apresentadas na Tabela 22 a seguir. Uma grande diferença entre os valores das duas tabelas (Tabela 12 e 22) significa a obtenção de leituras mais precisas, o que geralmente ocorre ao se analisar amostras de áreas com altas concentrações de contaminantes.

6.3.3 Análise das concentrações totais de metais e As

Foram realizadas análises químicas de extração total de metais e arsênio em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas no exutório da área de estudo durante eventos de precipitação ocorridos entre os anos de 2003 e 2006, conforme Anexo 4. Na Tabela 22, pode-se observar os valores médios das concentrações obtidas para os sete metais analisados e arsênio, além da mediana e desvio padrão dos resultados das digestões totais.

Tabela 22 – Médias das concentrações totais, medianas e desvios padrão dos resultados obtidos através das digestões ácidas totais de 29 amostras de sedimentos em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006

Metais e As	nº de amostras analisadas	Média (µg g⁻¹)	Mediana (µg g⁻¹)	Desvio Padrão	Background (µg g⁻¹)
Cr	29	30,34	32,60	7,51	15,63
Cu	29	53,52	50,10	17,58	11,61
Zn	29	330,41	337,00	105,01	47,45
Ni	29	13,58	13,60	2,69	4,89
Cd	29	0,62	0,60	0,23	0,07
Pb	29	44,83	46,00	12,33	31,30
Co	29	25,07	26,70	8,58	19,00
As	29	59,88	72,00	26,03	55,00

Para facilitar a compreensão sobre as limitações da utilização de valores de referência fornecidos por *Guidelines* de sedimentos como forma de avaliação dos riscos ao ambiente e aos organismos aquáticos, foram grafadas, como exemplo, as Figuras 23 e 24. Nelas são apresentados os resultados obtidos através das análises químicas de digestão total dos sedimentos fluviais em suspensão, os limites estabelecidos pelos três *Guidelines* que foram apresentados no presente trabalho (OMEE, 1993; VROM, 2000; CONAMA, 2004) e os valores de *background* local.

Nas Figuras 23 e 24 pode-se observar que há uma variação muito grande entre os limites estabelecidos para os elementos fornecidos pelos *Guidelines*, principalmente em relação aos valores de *background* local, refletindo as diferentes condições na qual estes foram elaborados. Levando-se em consideração que os limites inferiores dos *Guidelines* são calculados através dos valores de *background* obtidos em suas regiões de estudo, fica claro o quanto pode ser imprecisa a utilização de valores pré-estabelecidos.

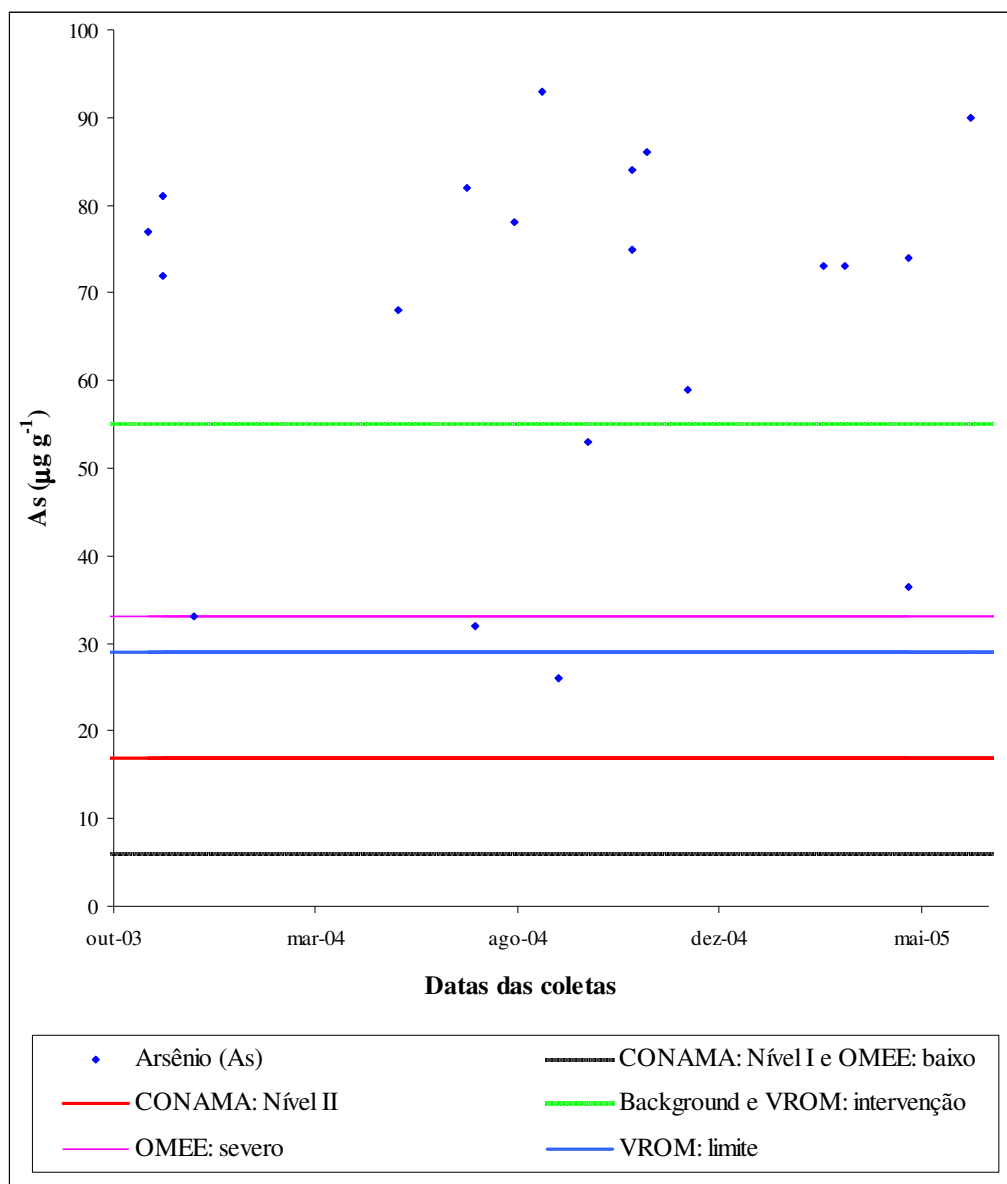


Figura 23 – Concentração total de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência estabelecidos pelos três *Guidelines* apresentados no presente trabalho (OMEE, 1993; VROM, 2000; CONAMA, 2004) e o *background* local.

Enquanto na Figura 23 observa-se que o valor de *background* ficou acima de todos os limites estabelecidos pelos *Guidelines*, na Figura 24 o *background* ficou abaixo de todos os valores de referência estabelecidos pelos três *Guidelines*, além de que os limites máximos de cada um divergiram muito entre si. Variações como esta ocorrem para todos os elementos apresentados nos respectivos *Guidelines*, e o que aparentemente resulta da

falta de consenso em se estabelecer limites, é apenas o reflexo da diversidade dos ambientes aquáticos.

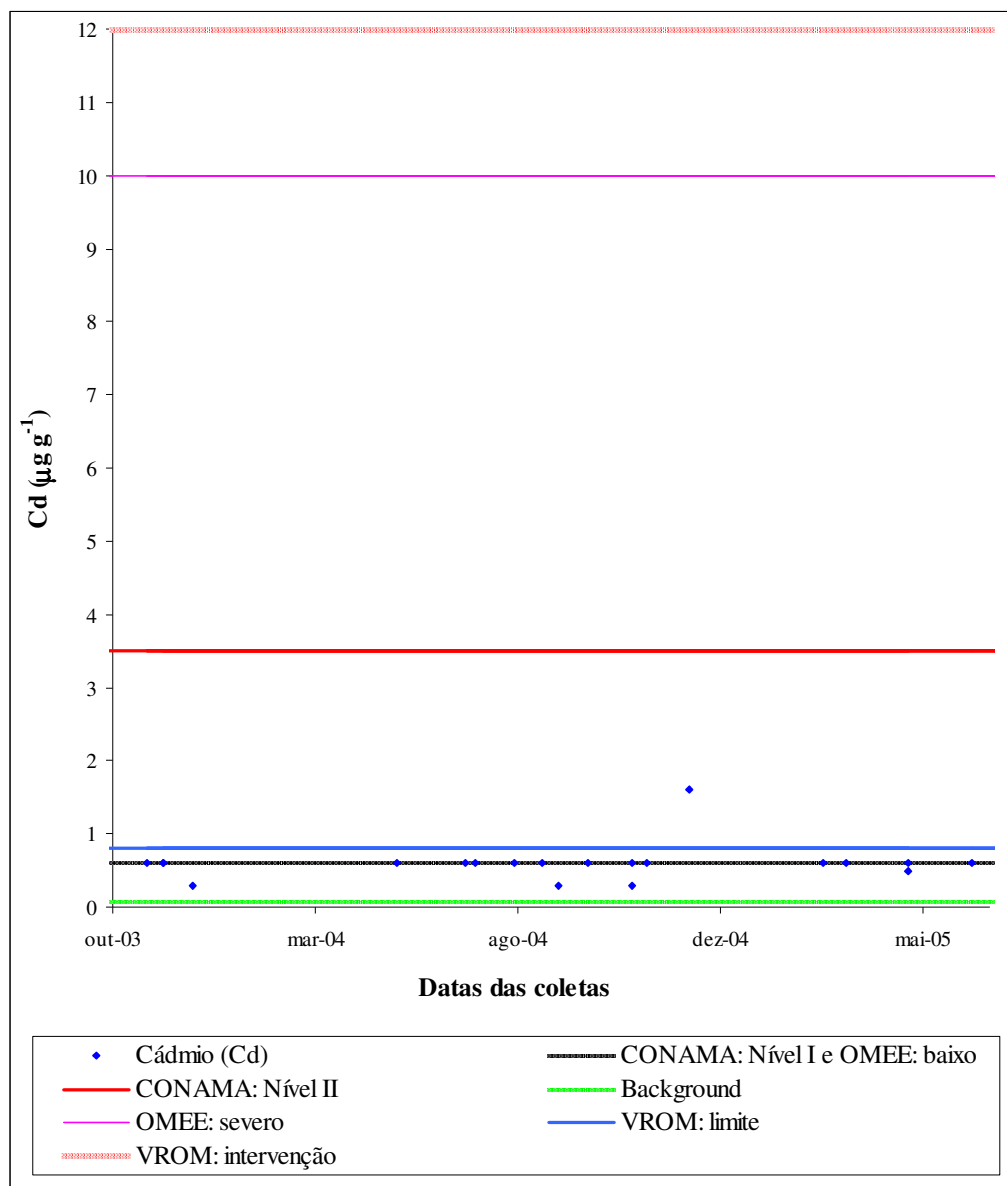


Figura 24 – Concentração total de Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência estabelecidos pelos três *Guidelines* apresentados no presente trabalho (OMEE, 1993; VROM, 2000; CONAMA, 2004) e o *background* local.

Apesar dessas limitações, a utilização de um *Guideline* se faz necessária já que as concentrações de *background* não fornecem um parâmetro indispensável para a avaliação dos riscos na qual os organismos aquáticos estão expostos, os testes ecotoxicológicos.

Portanto, para a discussão sobre os resultados das concentrações totais de metais e As nas amostras de sedimentos fluvial em suspensão, apresentou-se os resultados nas Figuras 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 e 32, utilizando-se os valores de referência do CONAMA (2004), por ser o único *Guideline* nacional, com exceção do Co, na qual utilizou-se o VROM (2000) da Holanda, que é o único *Guideline* que contempla dois limites de referência para esse elemento.

Na Figura 25, que apresenta os resultados obtidos nas análises de arsênio, pode-se observar a importância dos valores de *background* local, uma vez que este encontra-se muito acima dos valores sugeridos pelo *Guideline* (três vezes maior), mas estes valores de referência foram obtidos para outras regiões e isso deve ser considerado. A concentração média foi de $59,88 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $72,00 \mu\text{g g}^{-1}$, valor máximo de $93,00 \mu\text{g g}^{-1}$, mínimo de $12,00 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão de 26.

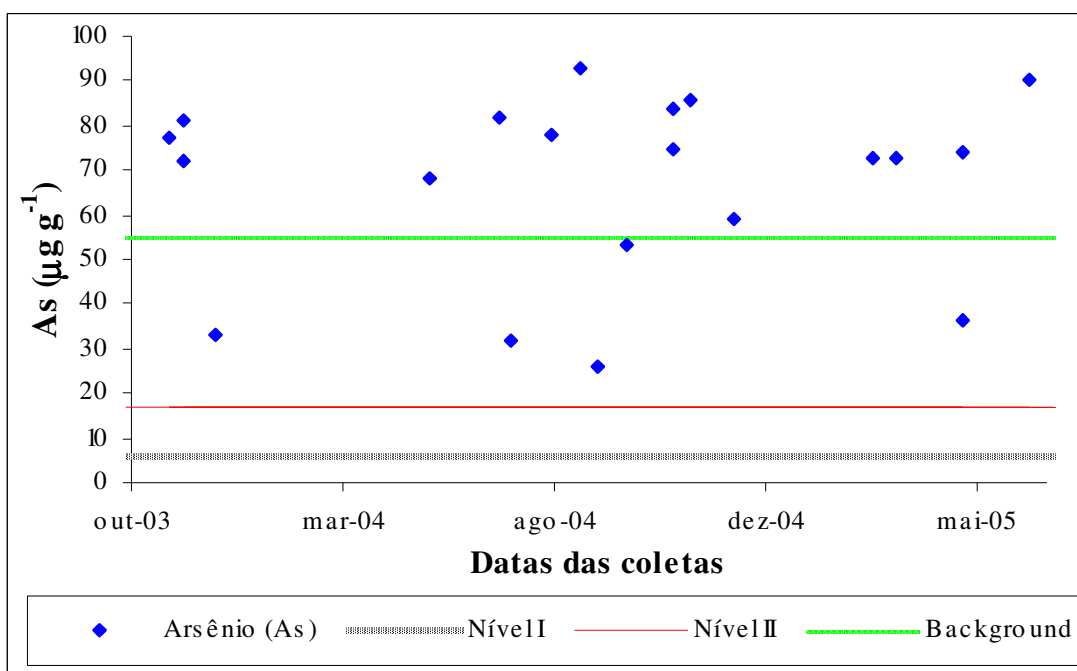


Figura 25 – Concentração total de As ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local.

Apesar disso, as concentrações de arsênio estariam muito acima do que seriam consideradas normais para a área (através dos valores de *background* local), o que pode indicar o seu enriquecimento devido à ação antrópica. Em estudos realizados por De Carlo

et al. (2004) em uma pequena área urbanizada do Hawaii, as médias das amostras de sedimentos coletadas durante eventos de chuva, em dois canais locais, apresentaram médias de 27 e 66 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que essas concentrações foram consideradas elevadas pelos pesquisadores e, portanto, resultantes da influência antrópica local. Apenas em estudos que mostraram a contaminação de locais afetados por minas, como foi apresentado por Bird et al. (2003) em seus estudos na Romênia e Hungria, as concentrações de As chegaram a picos de 240 $\mu\text{g g}^{-1}$.

A Figura 26 apresenta os valores obtidos para o cádmio, e pode-se observar que a maior parte das amostras ficaram no nível I ($0,6 \mu\text{g g}^{-1}$), com média de $0,62 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $0,60 \mu\text{g g}^{-1}$, concentração máxima de $1,60 \mu\text{g g}^{-1}$, mínima de $0,30 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão de 0,23, e, portanto, todos os resultados ficaram de 2 a 4 vezes maiores que os valores encontrados para o *background*. Mesmo assim, os resultados podem ser considerados similares a outros estudos, como por exemplo os realizados no rio Rhône, que ficaram entre $0,3$ e $4,2 \mu\text{g g}^{-1}$ (Santiago et al., 1993).

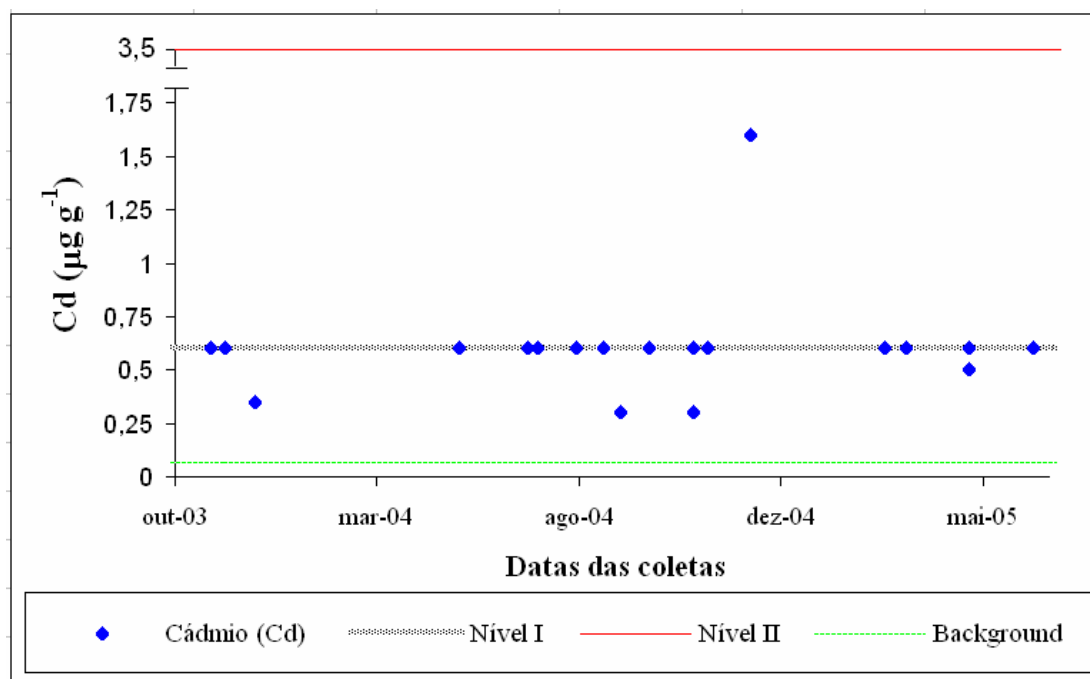


Figura 26 – Concentração total de Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local.

Na Figura 27, são apresentados os resultados das digestões ácidas totais de chumbo para as amostras de sedimentos fluviais em suspensão, onde obteve-se uma concentração

média de $44,83 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $46,00 \mu\text{g g}^{-1}$, máximo de $64,00 \mu\text{g g}^{-1}$, mínimo de $3,00 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão de 12,33.

Através da Figura 27, pode-se perceber que todas as concentrações encontradas para Pb estão acima dos valores de *background* e do nível I (nível de alerta para possíveis danos ao ambiente aquático), o que pode indicar um acréscimo desse metal através de atividades humanas desenvolvidas no local e, conseqüentemente, causar danos ao ecossistema aquático. Mas, torna-se especialmente complicado as análises comparativas das concentrações de Pb com outros estudos, pois segundo Lee et al. (2005), a compilação de dados na literatura sobre concentrações de Pb diferem muito entre as mais diversas cidades, principalmente devido a diferenças nas densidades de tráfego, populações, atividades industriais e outras. Isso fica mais claro ao observarmos os valores de base ou *background* utilizados por Andrews & Sutherland (2004) que ficaram entre $2,9 \mu\text{g g}^{-1} \pm 1,5$, e que, no presente trabalho ficaram acima de $30 \mu\text{g g}^{-1}$.

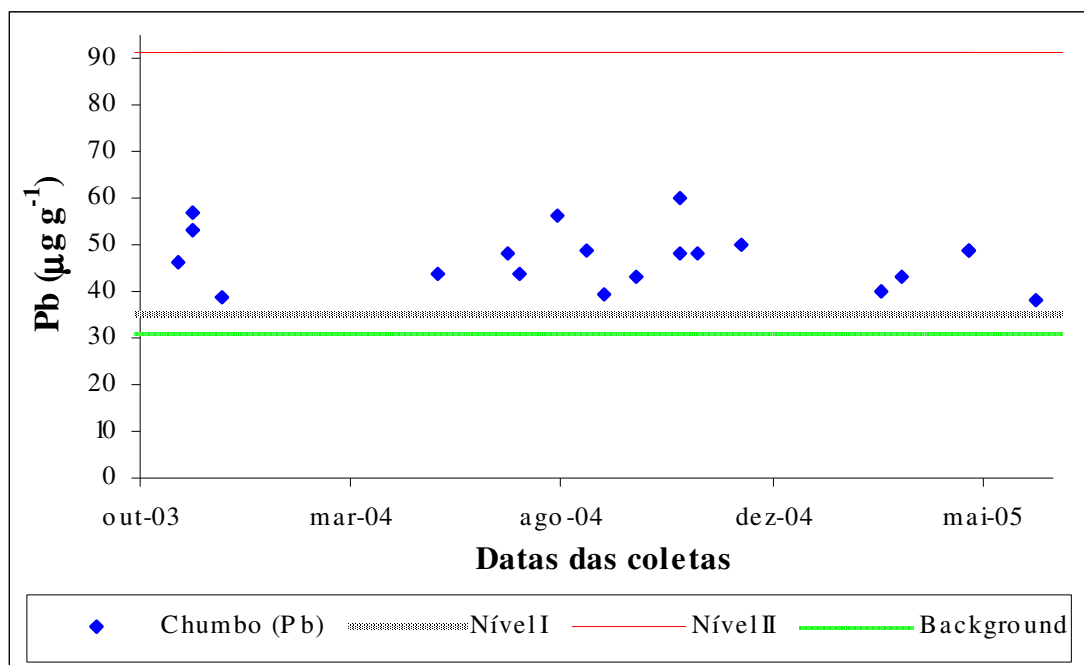


Figura 27 – Concentração total de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local.

Isso demonstra mais uma vez a necessidade de se utilizar valores de *background* local para que se possa inferir sobre o enriquecimento do Pb em diferentes bacias urbanas. A sua utilização também pôde ser verificada nos estudos desenvolvidos por Simonovski et

al. (2003) na Austrália, onde as concentrações de chumbo ficaram em média três vezes maiores que os valores de *background* utilizados pelos autores e por isso a área foi considerada poluída por influência de atividades industriais desenvolvidas próximas ao local.

As concentrações totais de cobalto encontradas durante as análises são mostradas na Figura 28, obtendo-se uma média de $25,07 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $26,70 \mu\text{g g}^{-1}$, máximo de $41,70 \mu\text{g g}^{-1}$, mínimo de $8,50 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio de 8,58. Assim, como ocorreu com o *background* de referência para o arsênio, o valor encontrado como referência local (*background*) para o Co também ficou acima da recomendação do limite proposto pelo VROM (2000) que foi obtido em estudos de regiões holandesas. De qualquer forma, os resultados ficaram muito abaixo do limite considerado de intervenção pelo *Guideline* e a maior parte das concentrações não chegou a ser duas vezes maior que os valores de *background*.

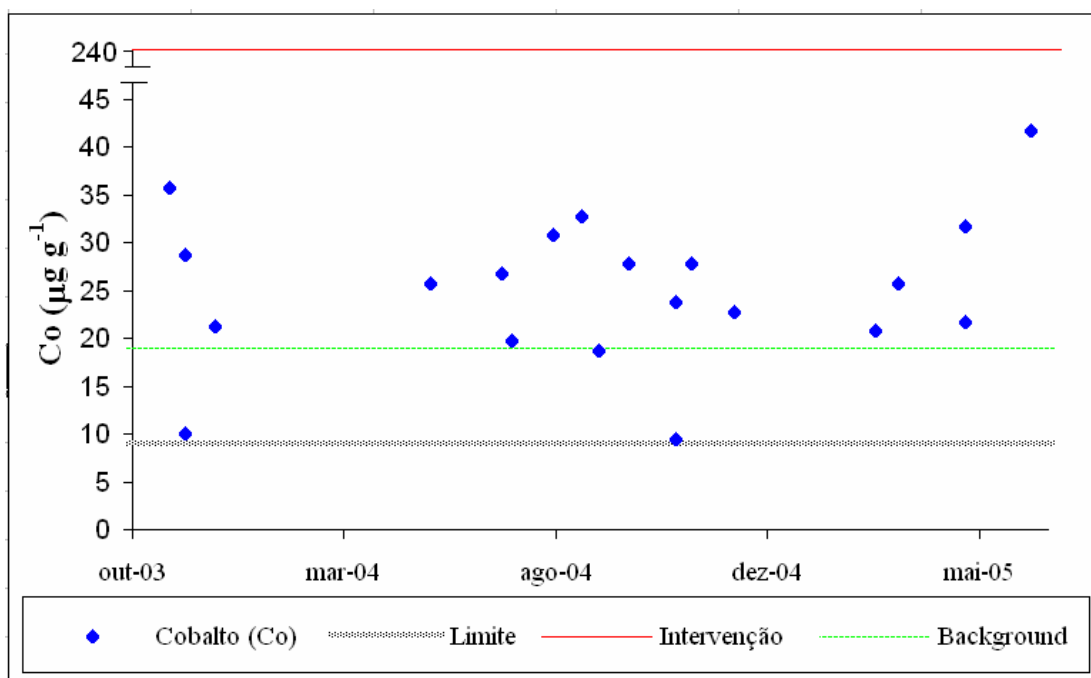


Figura 28 – Concentração total de Co ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo VROM (2000) e o *background* local.

As concentrações de cobre são apresentadas na Figura 29 e os resultados geraram uma média de $53,52 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $50,10 \mu\text{g g}^{-1}$, valor máximo de $99,60 \mu\text{g g}^{-1}$, mínimo de $14,60 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão de 17,58. Na maior parte do tempo, as

concentrações de Cu ficaram acima do limite de nível I (o que é um sinal de alerta quanto aos riscos apresentados ao ambiente aquático) e chegaram a ser até oito vezes maior que o valor de referência local, o que indica um aumento nas concentrações devido a alguma fonte local desse elemento. Apenas em estudos realizados por Vdovic et al. (2006) na região nordeste da França (rio Deûle), que segundo os autores é um local industrializado (metalúrgicas) e, conseqüentemente, um dos mais poluídos da região, foram encontradas concentrações de Cu nos sedimentos fluviais na ordem de 15 vezes maior do que os valores de *background* local (França).

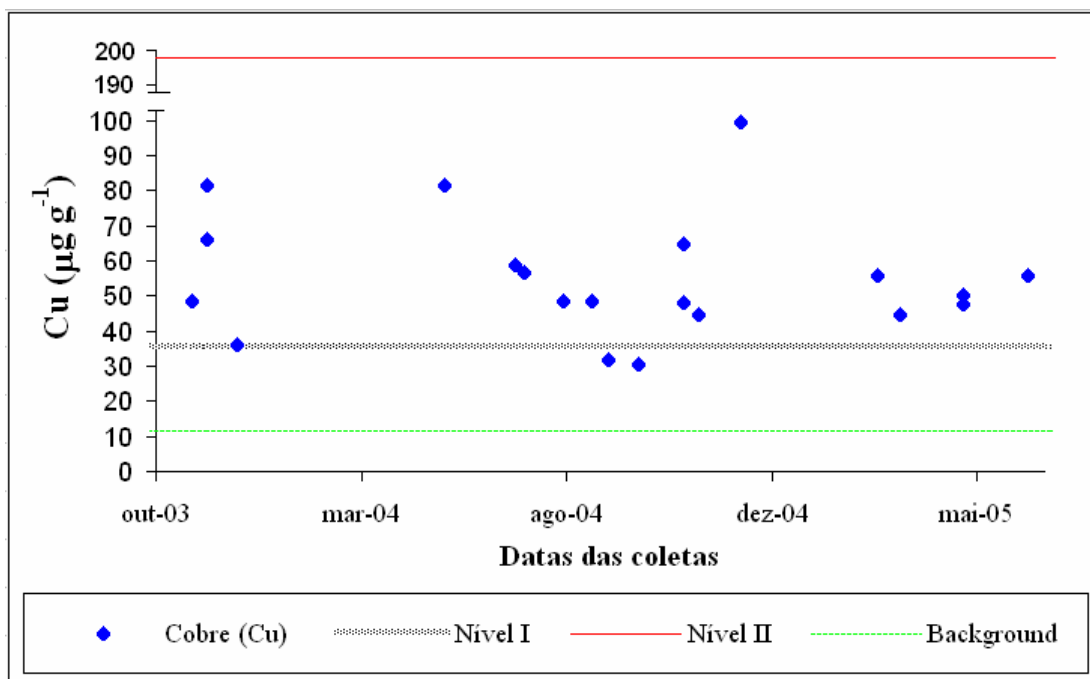


Figura 29 – Concentração total de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local.

A média encontrada para as concentrações de cromo foi de $30,34 \mu\text{g g}^{-1}$, com mediana de $32,60 \mu\text{g g}^{-1}$, concentração máxima de $42,60 \mu\text{g g}^{-1}$, mínima de $10,60 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão de 7,51. Como pode-se observar na Figura 30, quase todos esses valores ficaram acima do *background* local, em média foram o dobro do valor de referência local (*background*), mas, ao mesmo tempo, em sua maioria, ficaram abaixo do limite estabelecido como nível I. Apesar dos resultados encontrados ficarem situados acima dos valores de base, o que poderia indicar a ação antrópica local, estes permanecem baixos se comparados com os resultados encontrados em outros locais considerados enriquecidos

devido a processos de urbanização, como encontrados nos sedimentos urbanos da Coréia, com média de $82,34 \mu\text{g g}^{-1}$ (Lee et al., 2005), ou em sedimentos fluviais no Hawaii, onde ficaram entre 392 e $469 \mu\text{g g}^{-1}$, conforme apresentado por De Carlo et al. (2004).

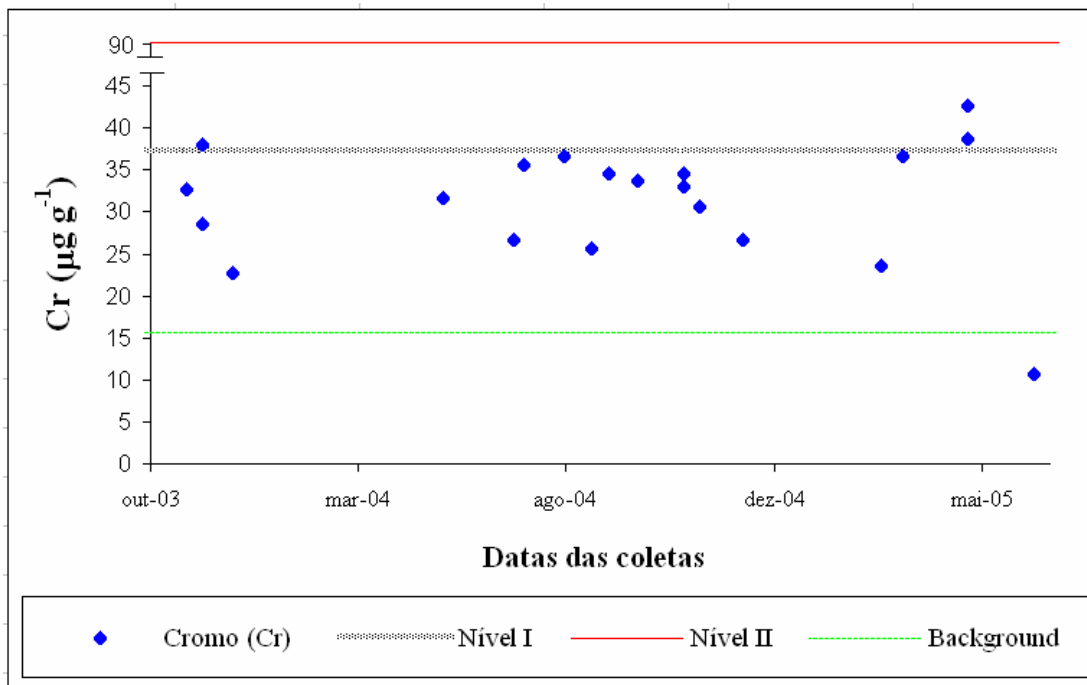


Figura 30 – Concentração total de Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local.

A Figura 31 apresenta os resultados das análises das amostras de sedimentos fluviais em suspensão para a obtenção das concentrações de níquel, na qual resultaram em uma média de $13,58 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $13,60 \mu\text{g g}^{-1}$, máximo de $18,80 \mu\text{g g}^{-1}$, mínimo de $7,60 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão de 2,69. Todos os valores ficaram acima do valor de *background* (até três vezes maior), mas ficaram abaixo dos níveis I e II que consideram, portanto, os resultados de baixo risco ou não-prejudicial ao ecossistema aquático, ficando também abaixo dos resultados obtidos em outros estudos, como o de Gonzalez et al. (2000) em um tributário do rio Guadalquivir, na Espanha, com média de $44 \mu\text{g g}^{-1}$.

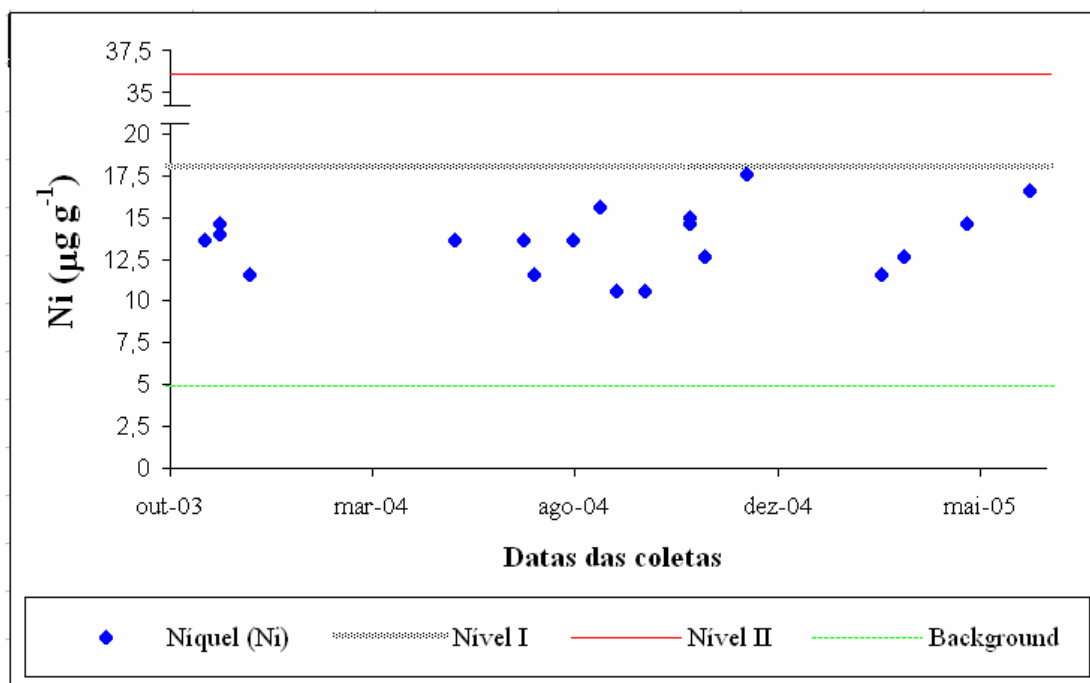


Figura 31 – Concentração total de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local.

As concentrações de zinco são apresentadas na Figura 32, com as análises resultando em uma média de $330,41 \mu\text{g g}^{-1}$, mediana de $337,00 \mu\text{g g}^{-1}$, concentração máxima de $587,00 \mu\text{g g}^{-1}$, mínima de $157,00$ e desvio de $105,01$. O Zn foi o elemento que obteve as concentrações totais mais elevadas em relação aos valores de referência local (*background*) e aos limites estabelecidos nos níveis I e II, o que denota alto risco aos organismos aquáticos. Essas elevadas concentrações podem representar uma fonte de desequilíbrio e grande ameaça ao ecossistema aquático, sendo que níveis altos como esses foram relatados, por exemplo, no rio Vistula, na Polônia (Guéguen et al., 2000), considerado extremamente poluído, principalmente devido à presença de esgoto sem tratamento, e com as concentrações de zinco variando entre 378 e $429 \mu\text{g g}^{-1}$, o que não é tão diferente dos valores apresentados no presente trabalho.

Portanto, levando-se principalmente em consideração que por se tratar de uma bacia urbana residencial, não-industrial, conforme previamente apresentado na caracterização da área de estudo, a mesma não possui indústrias que estejam participando do processo de enriquecimento de metais nos sedimentos fluviais em suspensão, o que torna os esgotos sem tratamento, conforme a própria literatura apresentada ao longo do trabalho (Miyazawa, 1996; Guéguen et al., 2000; Gromaire et al., 2001; Pardos et al., 2004; Brown

& Peake, 2006), uma fonte importante para o aumento de metais sorvidos em sedimentos fluviais originários de bacias urbanas.

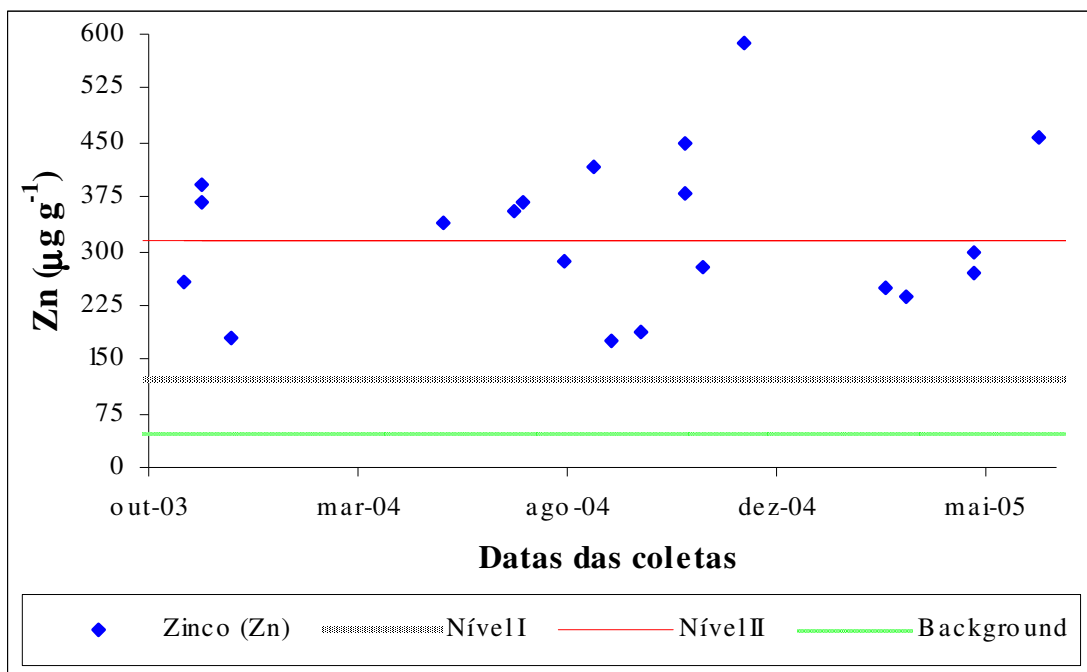


Figura 32 – Concentração total de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em 29 amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006, os valores de referência especificados pelo CONAMA (2004) e o *background* local.

Outro fator que pode explicar os poluentes encontrados nas análises dos sedimentos fluviais em suspensão é a grande contribuição relativa de sedimentos das ruas pavimentadas, conforme previamente apresentado no estudo de identificação das principais fontes de sedimentos em suspensão. A Tabela 15 que mostra as concentrações médias de metais em cada fonte potencial apresenta as maiores concentrações totais de alguns metais como zinco, chumbo, cromo e cobre, exatamente nas ruas pavimentadas. Esse resultado está em conformidade com os diversos trabalhos citados (Hopke et al., 1980; Fergusson & Kim, 1991; De Miguel et al., 1997; Charlesworth et al., 2000; Li et al., 2001; Banerjee, 2003; Jaffé et al., 2003; Charlesworth et al., 2003; Adachi & Tainosho, 2005; Taylor, 2007), que apresentam as ruas pavimentadas em ambientes urbanos como a maior fonte de metais e outros contaminantes.

6.4 Aplicação da Metodologia de Extração Sequencial

Após a determinação dos principais elementos através dos estudos de concentrações totais nas amostras de sedimentos fluviais em suspensão, iniciaram-se os estudos sobre a especiação do zinco e do níquel, e em paralelo foram analisadas as amostras dos Materiais de Referência Padrão (MRP) para o controle de qualidade das análises que estavam sendo desenvolvidas.

6.4.1 Controle de qualidade das análises

A utilização dos Materiais de Referência Padrão (MRP), no Laboratório da USGS, para o controle de qualidade das análises de extração sequencial apresentou bons resultados, como pode ser observado na Tabela 23. Os resultados encontrados durante as análises ficaram dentro da faixa prevista de desvios analíticos dos MRP, o que demonstra o bom desenvolvimento da metodologia empregada para a extração dos metais em estudo, no presente caso o zinco e o níquel.

Tabela 23 – Resultados das análises de extração de metais (Zn e Ni) que foram realizadas em paralelo com os Materiais de Referência Padrão (MRP) para o controle de qualidade das análises de extração sequencial

Material de Referência	Zn (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Ni (ppm)
Padrão (MRP)	(MRP)	(durante as análises)	(MRP)	(durante as análises)
NIST 2709	106±3	110	88±5	84
NIST 2711 MT. Soil	350.4±4.8	360	20.6±1.1	20
NIST 1646a	49±2	48	23	21
USGS MAG-1	130±6	140	53±8	47
USGS STM-1	235±22	240	3.0±1.6	2
USGS SDO-1	64.1±6.9	70	99.5±9.9	90
USGS SGR-1	74±9	77	29±5	27
USGS SCO-1	103±8	110	27±4	24
USGS QLO-1	61±3	64	5.8±3.6	3
USGS GSP-2	120±10	120	17±2	15

6.4.2 Distribuição das frações sólidas de Zn e Ni

Os estudos de especiação dos dois metais selecionados (Zn e Ni) reproduziram resultados com diferentes características e a oportunidade de um estudo comparativo desses resultados. Os resultados da distribuição das frações sólidas de zinco encontrados durante as análises de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas em 12/11/03, 04/12/03, 22/09/04, 25/10/04, 18/05/05, 21/07/05 e 14/08/06, na qual foram submetidas à metodologia de extração seqüencial conforme proposto por Tessier et al. (1979), podem ser visualizados na Tabela 24.

Tabela 24 – Distribuição das frações sólidas do zinco em sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006

Metal	Fase ou compartimento	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Zn	Fase 1: Trocáveis	12,4%	12,0%	10,0%	15,0%	1,7%
	Fase 2: Carbonatos	19,9%	21,0%	12,0%	29,0%	6,7%
	Fase 3: Óxidos	41,3%	40,0%	25,0%	59,0%	13,1%
	Fase 4: M.O.	5,4%	5,0%	4,0%	7,0%	1,3%
	Fase 5: Residual	21,0%	19,0%	13,0%	31,0%	7,2%

Nesta Tabela, pode-se perceber que a maior parte do Zn está ligada à fração dos óxidos (41,3%), seguida da fração residual (21,0%), carbonatos (19,9%) e trocáveis (12,4%). Esta distribuição pode ser melhor visualizada na Figura 33, que apresenta a distribuição das sete amostras durante o período do estudo e a média dos resultados obtidos para as análises. Em outros trabalhos, como o de Lee et al. (1997), realizado em bacias de retenção próximas a uma rodovia em Sologne, na França, a fração de zinco ligada ao compartimento dos óxidos também foi bem representativa.

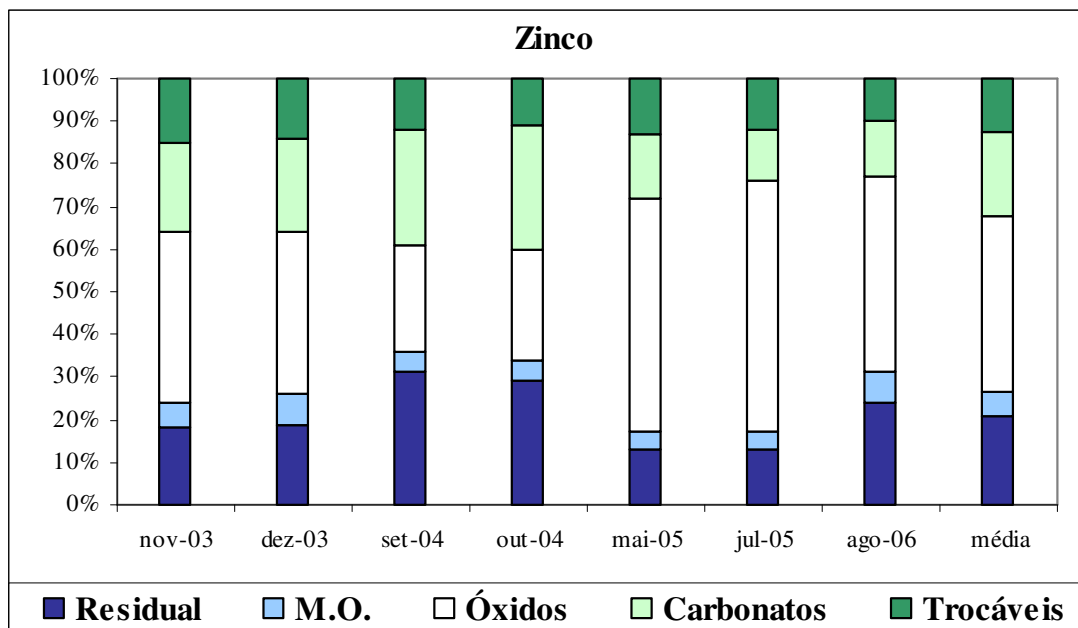


Figura 33 – Distribuição das frações sólidas do zinco nos diferentes compartimentos geoquímicos, obtidos através da análise de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.

Na Tabela 25, são apresentados os resultados obtidos para a extração seqüencial do níquel das sete amostras de sedimentos fluvial em suspensão. Diferentemente do Zn, o Ni apresentou uma maior porcentagem na fração residual (53,6%) e essa grande porcentagem do Ni ligada a fração residual também é relatada em diversos estudos (Martin et al., 1998; Yuan et al., 2004; Lee et al., 2005; Singh et al., 2005). Em relação às outras frações, os óxidos contribuíram com apenas 18,4%, seguidos da MO com 12,4%, dos carbonatos com 10,9% e dos trocáveis com 4,7%.

Tabela 25 – Distribuição das frações sólidas do níquel em sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006

Metal	Fase ou compartimento	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Ni	Fase 1: Trocáveis	4,7%	2,0%	1,0%	13,0%	4,5%
	Fase 2: Carbonatos	10,9%	13,0%	7,0%	14,0%	3,0%
	Fase 3: Óxidos	18,4%	21,0%	13,0%	25,0%	5,0%
	Fase 4: M.O.	12,4%	12,0%	9,0%	16,0%	2,6%
	Fase 5: Residual	53,6%	53,0%	47,0%	58,0%	3,6%

A Figura 34 apresenta os resultados das análises de Ni para as sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão e a média dos resultados. Através da Figura, percebe-se a predominância do elemento (Ni) na fração residual ao longo do tempo.

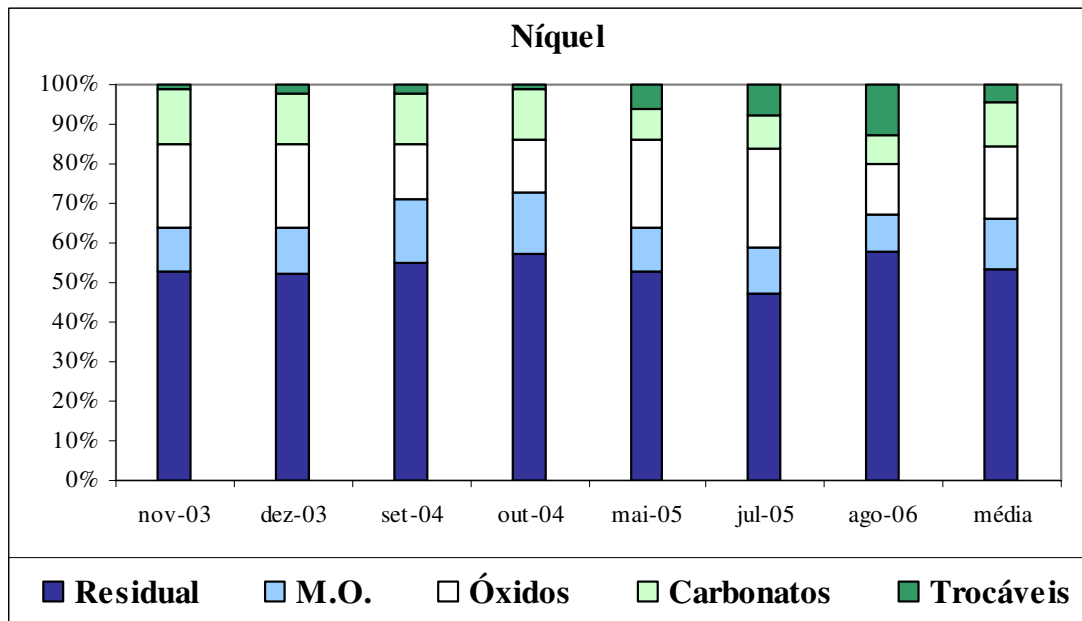


Figura 34 – Distribuição das frações sólidas do níquel nos diferentes compartimentos geoquímicos, obtidos através da análise de sete amostras de sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.

Uma maior quantidade de níquel ligada a MO, diferentemente do elemento zinco, está relacionada com a afinidade que cada elemento apresenta por uma determinada fração, conforme apresentado por Irving & Williams (1977), citado por Horowitz (1991) e confirmado pelas constantes de estabilidade apresentadas por Schnitzer & Khan (1978), citado por VanLoon & Duffy (2000).

Os óxidos também apresentam uma maior afinidade entre um metal ou outro, o que segundo Gerth & Brümmer (1983) em Schwertmann & Taylor (1989) seguiriam a seguinte ordem de adsorção obtidas para a goethita e a hematita: Cu > Pb > Zn > Cd > Co > Ni > Mn, o que explicaria por sua vez uma maior fração de Zn ligada aos óxidos em relação as concentrações de Ni. Além disso, segundo Perin et al. (1997), o zinco pode ser adsorvido por oxi-hidróxidos de Mn/Fe ou se precipitar formando $Zn^{2+} + 2Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow ZnFe_2O_4 + 8H^+$, que seria mais estável no ambiente.

6.4.3 Avaliação da mobilidade do Zn e Ni

A mobilidade e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos diminui de acordo com o aumento da fase da extração seqüencial, que segundo Banerjee (2003) é maior nas primeiras fases diminuindo progressivamente da F1 à F5. A literatura científica (Horowitz, 1991; Dahl, 2005; Lee et al., 2005; Singh et al., 2005) também considera os metais contidos nas fases 1 e 2 como os mais facilmente disponíveis de serem liberados dos sedimentos para o ambiente aquático, o que poderia ocorrer devido a alterações no pH ou por efeito de massa. Assim, alguns autores, como Perin et al. (1985), desenvolveram estudos que procuraram quantificar o risco da presença de metais segundo a sua proporção nessas duas fases, como pode ser observado na Tabela 26.

Tabela 26 – Classificação do risco representado pelas concentrações de metais presentes nas fases 1 e 2

Risco	Metal ligado as frações 1 e 2 (%)
Sem risco	< 1
Risco baixo	1 - 10
Risco médio	11 - 30
Risco alto	31 - 50
Risco muito elevado	>75

Adaptado de: Perin et al. (1985)

Segundo a classificação apresentada na Tabela 26, e observando-se a Tabela 27 a seguir, pode-se inferir que o zinco representaria um alto risco ao ambiente, o que seria confirmado ao se considerar que a soma apenas dessas duas frações também se situa acima do valor de referência de *background* ($47,45 \mu\text{g g}^{-1}$).

Tabela 27 – Soma das frações consideradas de maior mobilidade (F1 e F2) e suas respectivas concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Elemento	Conc. total média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	F1 + F2 (%)	Conc. de maior mobilidade (F1 + F2) ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Zn	330,41	32,30	106,72
Ni	13,58	15,60	2,12

Ao se focar o Ni, este seria classificado como de risco médio e a soma de suas concentrações mais móveis abaixo do valor de referência local ($4,89 \mu\text{g g}^{-1}$). Além disso, para El-Azim & El-Moselhy (2005), baixas concentrações de metais nas duas primeiras fases indicariam sedimentos relativamente não-poluídos.

De qualquer forma, é importante considerar que a especiação dos elementos traço poderá variar com o tempo dependendo não só do pH, mas do número e acessibilidade de adsorção a novos *sites* de ligação. Segundo Hlavay et al. (2004), as formas solúveis e trocáveis dos íons metálicos diminuem com o tempo, caso existam novos componentes sólidos presentes no ambiente e que sejam capazes de adsorver esses metais mais fortemente, como é o caso de óxidos e matéria orgânica, além da presença de ânions inorgânicos.

Portanto, deve-se levar em consideração as concentrações totais de cada metal e sua distribuição nas outras fases, já que no caso do zinco as concentrações totais são muito elevadas em relação ao *background* local. E nessa linha de raciocínio, Lim & Kiu (1995) sugerem que se deve considerar as concentração nas fases 1, 2, 3 e 4, pois, segundo os autores, estas quatro frações também possuem um grande potencial de ser liberado para o ambiente, sendo favorecidos tanto por alterações nas condições do ambiente (pH e Eh) quanto devido à presença de quelantes naturais ou sintéticos. Essa afirmação reforça o potencial de liberação de ambos os metais (Zn e Ni) para o ambiente, com maior risco novamente apresentado pelo Zn, que possui apenas 21% ligado à fração residual, enquanto o Ni, com concentrações menores em relação ao *background*, possui 53,6% da sua concentração ligada à fração residual ou de menor mobilidade.

É importante ressaltar que esses resultados foram obtidos para amostras de sedimentos fluviais em suspensão dentro de um ambiente de transição (de um ambiente lótico para um lêntico) e que, portanto, os riscos avaliados poderão potencialmente ocorrer quando estes sedimentos aportarem em um corpo d'água ou lago que estejam sofrendo algum tipo de alteração (por exemplo, a dragagem), sendo acidificado por efluentes industriais ou por outras ações antrópicas (por exemplo, a mineração).

Conclusões

7. Conclusões

Os resultados obtidos através dos levantamentos de campo, entrevistas e análises realizadas em um ambiente SIG, permitem concluir que a bacia estudada é caracterizada como uma área urbana residencial. Indicadores sócio-econômicos e a falta de infraestrutura básica permitem concluir também que essa área é bastante representativa para a maioria das áreas urbanas residenciais encontradas na periferia das grandes cidades brasileira.

O uso dos valores de concentração total dos metais presentes nos sedimentos e obtidos através da digestão ácida mostraram-se adequados para discriminar fontes de sedimentos quando empregados através da técnica do *Fingerprinting*.

A aplicação do método do *Fingerprinting* mostrou-se relativamente simples em relação à obtenção de amostras, as análises físicas e químicas e aos cálculos estatísticos, porém apresentou como principal limitação a incapacidade de reproduzir todos os resultados dentro dos padrões de confiabilidade pré-determinados ($ERM \leq 15\%$), sugerindo com isso a necessidade de utilização de um número maior de propriedades traçadoras ao se tratar da aplicação deste método em estudos voltados para ambientes urbanos.

Os resultados obtidos com a metodologia do *Fingerprinting* para as contribuições relativas das fontes apresentaram uma grande variação entre os eventos e intra-eventos, sugerindo que as contribuições das fontes são relativamente dependentes da intensidade das precipitações e da ocorrência ou não de chuva antecedente.

A comparação dos valores das concentrações totais de metais nos sedimentos fluviais em suspensão com relação aos valores de referência estabelecidos nos *Guidelines* se mostraram limitados ou inadequados para possibilitar um enquadramento das concentrações dos metais obtidas neste trabalho. Essa condição sugere a necessidade de utilização dos valores de referência local (*background*) para estudos de enriquecimento dos sedimentos por contaminantes de origem antrópica.

Tanto os metais analisados (Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Ni e Zn) quanto o arsênio apresentaram concentrações totais acima dos padrões utilizados como *background* local. Para os metais cádmio, cobre, níquel e zinco, os valores de concentração total foram em média três vezes maior que os valores de base ou *background*. Essa condição caracteriza

de forma bastante evidente a contribuição da ação antrópica no processo de enriquecimento de metais nos sedimentos urbanos.

Através dos valores de referência estabelecidos pelo CONAMA, pode-se concluir que o zinco, o cobre, o cobalto, o chumbo e o arsênio, por apresentarem concentrações acima do limite de nível I, representam riscos para o ecossistema aquático.

Com a aplicação da metodologia de extração seqüencial para os metais selecionados (Zn e Ni), pôde-se concluir que para o zinco as maiores concentrações foram identificadas nas Fases 1 e 2 da extração seqüencial (32,3%) e no compartimento dos óxidos (41,3%), indicando com isso uma maior facilidade de mobilização deste metal para fase solúvel.

No caso do níquel, a maior concentração ocorreu na fase residual (53,6%), o que representa uma menor mobilidade desse elemento em ambientes aquáticos. Por outro lado, verificou-se também que a concentração do níquel no compartimento matéria orgânica foi quase três vezes maior que o zinco, em decorrência da maior afinidade do níquel com este compartimento.

A metodologia de extração seqüencial mostrou-se uma ferramenta importante para se distinguir a potencialidade dos sedimentos de liberar metais em diferentes ambientes aquáticos. Porém, a sua relativa complexidade e a necessidade de grandes investimentos em tempo e em recursos financeiros indicam a necessidade de se utilizar metodologias mais simplificadas que reduzam o número de fases desenvolvidas durante os procedimentos de extração.

Com base nos resultados obtidos neste estudo é possível afirmar que existem evidências suficientes para não rejeitar a hipótese inicial deste trabalho, ou seja, que os sedimentos presentes em uma área urbana residencial, não-industrial, estão sendo condicionados a um processo de enriquecimento de metais e arsênio devido à presença destes elementos no ambiente urbano.

Recomendações

8. Recomendações

Através de resultados obtidos durante as análises e das conclusões previamente expostas, vislumbrou-se algumas recomendações com a finalidade de otimizar outros estudos sobre sedimentos em bacias urbanas. Recomenda-se que:

- Em estudos de identificação de fontes de contribuição relativa de sedimentos em suspensão em área urbanas que utilizem como ferramenta o método do *Fingerprinting*, sugere-se que seja utilizado um maior número de propriedades dos sedimentos, sendo estas adicionais às que foram utilizadas neste trabalho. Também, recomenda-se que as amostragens de sedimentos fluviais em suspensão sejam realizadas de duas maneiras: ou (1) integrar todo o evento para se ter uma composição média da participação das fontes de sedimentos, ou (2) analisar amostras coletadas em diferentes momentos do hidrograma (na ascensão, no pico e na recessão);
- Sejam conhecidas as limitações dos *Guidelines* estrangeiros ou mesmo nacionais obtidos em outras regiões do país para avaliar as concentrações totais dos poluentes presentes em amostras de sedimentos, adotando sempre os valores obtidos como referência local ou de *background* para estudos de enriquecimento antrópico de sedimentos por metais;
- Que os valores obtidos como *background* sejam escolhidos de forma criteriosa (áreas vegetadas sem alterações antrópicas), levando-se em consideração a possibilidade de que mesmo essas áreas possam estar sendo contaminadas através da atmosférica;
- Sejam escolhidas metodologias simplificadas de extração sequencial que possam reduzir os custos e o tempo consumido durante as análises, como por exemplo a BCR, sempre levando em consideração a utilização de metodologias que possam fornecer resultados compatíveis com os estudos realizados por outros pesquisadores ou com um estudo específico em algum país ou região que lhe desperte um maior interesse.

A partir da experiência adquirida ao longo dos quatro anos de estudos em uma bacia urbana e com a finalidade de minimizar os danos ambientais gerados pela urbanização de bacias hidrográficas, sugere-se que:

- Em projetos a serem desenvolvidos em bacias hidrográficas semelhantes, haja uma maior interação com a comunidade, despertando sua consciência ambiental com o auxílio do poder público através de palestras em escolas e centros comunitários, de forma a explicar o que será realizado na área de estudo, os propósitos do desenvolvimento do projeto em questão e como a comunidade poderá se beneficiar disso;
- Seja fiscalizada a retirada da vegetação remanescente, principalmente as matas ciliares, utilizando um ambiente SIG, a qual seja preservada através do seu isolamento e da retirada de habitações irregularmente construídas nesses locais;
- Seja instalada uma planta de tratamento de efluentes domésticos para reduzir o lançamento de esgoto “in natura” direta ou indiretamente no corpo d’água;
- Sejam pavimentadas as ruas de terra para que se reduza a produção de sedimentos originária nessa fonte, implementado as obras de pavimentação com a construção de estruturas complementares (por exemplo: caixas de areia) que possam reter os sedimentos gerados nas superfícies impermeáveis e evitar que estes aportem nos corpos d’água.

Como sugestão para novos estudos, pode-se recomendar:

- Que se realizem estudos complementares na bacia urbana do presente trabalho de identificação e análise de possíveis poluentes orgânicos que possam estar presentes nesta área;
- Que se realizem os mesmos estudos apresentados neste trabalho, também em bacias urbanas residenciais e não-industriais, mas que apresentem diferentes características sócio-econômicas e de infra-estrutura urbana.

Referências Bibliográficas

9. Referências Bibliográficas

- Adachi, K.; Tainosho, Y. 2005. Single Particle Characterization of Size-fractionated Road Sediments. **Applied Geochemistry**. v.20. n.5. pp.849-859.
- Akhter, M. S.; Madany, I. M. 1993. Heavy Metals in Street and House Dust in Bahrain. **Water, Air and Soil Pollution**. v.66. pp.111-119.
- Alborés, A. F.; Cid, B. P.; Gómez, E. F.; López, E. F. 2000. Comparison Between Sequential Extraction Procedures and Single Extractions for Metal Partitioning in Sewage Sludge Samples. **The Analyst**. v.125. pp.1353-1357.
- Alloway, B. J. 1995. **Heavy Metals in Soils**. Glasgow: Blackie Academic. 2 ed. 364p.
- Alves, I. C. 2000. A Perspectiva Socioambiental na Vila Santa Isabel, Viamão – RS: Estudo de Caso. In: **Ambiente e Lugar no Urbano: A Grande Porto Alegre**. Suertegaray, D. M. A.; Basso, L. A.; Verdum, R. (orgs). Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS. 239p.
- Andrews, S.; Sutherland, R. A. 2004. Cu, Pb and Zn Contamination in Nuuanu Watershed, Oahu, Hawaii. **Science of the Total Environment**. v.324. pp.173-182.
- Ashley, R. M.; Wotherspoon, D. J. J.; Coghlan, B. P. 1992. The Erosion and Movement of Sediments and Associated Pollutants in Combined Sewers. **Water Science Technology**. v.25. n.8. pp.101-114.
- Baird, C. 2002. **Química Ambiental**. Maria Angeles Lobo e Luiz Carlos Marques (Trads.). 2.ed. Porto Alegre: Bookman. 622p.
- Banerjee, A. D. K. 2003. Heavy Metal Levels and Solid Phase Speciation in Street Dusts of Delhi, India. **Environmental Pollution**. v.123. pp.95-105.
- Barros, R. T. V.; Möller, L. M. 1995. Limpeza Pública. In: **Manual de Saneamento e Proteção Ambiental para os Municípios**. Barros, R. T. V.; Chernicharo, C. A. L.; Heller, L.; Von Sperling, M. (eds.). Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG. v.2. 221p. cap.7.
- Beasley, G.; Kneale, P. 2002. Reviewing the impact of metals and PAHs on macroinvertebrates in urban watercourses. **Progress in Physical Geography**. v.26. n.2. pp.236-270.
- Belzile, N.; Lecomte, P.; Tessier, A.; 1989. Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extraction of Bottom Sediments. **Environmental Science Technology**. v.23. pp.1015-1020.
- Bent, G. C.; Gray, J. R.; Smith, K. P.; Glysson, G. D. 2001. **A Synopsis of Technical Issues for Monitoring Sediment in Highway and Urban Runoff**. USGS: OFR 00-497. 51p.
- Bird, G.; Brewer, P. A.; Macklin, M. G.; Balteanu, D.; Driga, B.; Serban, M.; Zaharia, S.; 2003. The Solid State Partitioning of Contaminant Metals and As in River Channel Sediments of the Mining Affected Tisa Drainage Basin, Northwestern Romania and Eastern Hungary. **Applied Geochemistry**. v18. pp.1583-1595.
- Björk, S. 1979. **The Lago Paranoa Restoration Project**. Brasília. Project BRA-2000. 45p.

- Blunden, S. J.; Evans, C. J. 1990. **The Handbook of Environmental Chemistry**. Hutzinger, O. (ed.). Berlin: Springer-Verlag. v.3.
- Bohn, L. H.; McNeal, B. L.; O'Connor, G. A. 1984. **Soil Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2ed. 341p.
- Booth, D. B. 1991. Urbanization and the Natural Drainage System: Impacts, Solutions and Prognoses. **The Northwest Environmental Journal**. v.7. n.1. pp.93-118.
- Booth, D. B. 2000. **Forest Cover, Impervious-Surface Area, and the Mitigation of Urbanization Impacts in King County, Washington**. Center for Urban Water Resources. 18p
- Booth, D. B.; Karr, J. R.; Schauman, S.; Konrad, C. P.; Morley, S. A.; Larson, M. G.; Henshaw, P. C.; Nelson, E. J.; Burges, S. J. 2001. **Urban Stream Rehabilitation in the Pacific Northwest**. R82-5284-010. Center for Urban Water Resources. 78p.
- Brower, J.; Cecchine, G. 2002. Bioavailability in Sediments. In: Whittemore, R. C. **Handbook on Sediment Quality**. Special Publication. Water Environment Federation. 394p. ISBN: 1572782013
- Brown, J. N.; Peake, B. M. 2006. Sources of Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Stormwater runoff. **Science of the Total Environment**. v.359. Issues 1-3. pp.145-155.
- Buykx, S. E. J.; Bleijenberg, M.; Van den Hoop, M. A. G. T.; Loch, J. P. G. 2000. The Effect of Oxidation and Acidification on the Speciation of Heavy Metals in Sulfide-Rich Freshwater Sediments Using a Sequential Extraction Procedure. **Journal Environmental Monitoring**. v.2. pp.23-27.
- Calhoun, D. L.; Frick, E. A.; Buell, G. R. 2003. **Effects of Urban Development on Nutrient Loads and Stream flow, Upper Chattahoochee River Basin, Georgia, 1976–2001**. In: Proceedings of the 2003 Georgia Water Resources Conference. Athens, Georgia.
- Cappuyns, V.; Swennen, R. 2005. Kinetics of Element Release during Combined Oxidation and pHstat Leaching of Anoxic River Sediments. **Applied Geochemistry**. v.20. pp.1169-1179.
- Cardoso, A. R.; Poletto, C.; Merten, G. H. 2006. **Ocupação do Espaço Urbano e a Maximização de suas Fontes de Sedimentos**. In: VII ENES Simpósio Nacional de Engenharia de Sedimentos, 2006, Porto Alegre.
- Carter, J.; Owens, P. N.; Walling, D. E.; Leeks, G. J. L. 2003. Fingerprinting Suspended Sediment Sources in a Large Urban River System. **The Science of the Total Environment**. 314-316. pp.513-534.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1995. **Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Ottawa: Preparado por Environment Canada, Guidelines Division Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water Quality Guidelines. CCME EPC-98E.
- CDC (Center for Disease Control and Prevention). 2003. **Second National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals**. Atlanta, Georgia: NCEH Pub. No. 02-0716. 251p.
- Charlesworth, S. M.; Everett, M.; McCarthy, R.; Ordóñez, A.; Miguel, E. 2003. A Comparative Study of Heavy Metal Concentration and Distribution in Deposited Street Dusts in a Large and

- a Small Urban Area: Birmingham and Coventry, West Midlands, UK. **Environment International**. v.29. pp.563-573.
- Charlesworth S. M.; Lees J. A. 2001. The application of some mineral magnetic measurements and heavy metal analysis for characterising fine sediments in an urban catchment, Coventry, UK. **Journal of Applied Geophysics**. v.48. n.2. pp.113-125.
- Charlesworth, S. M.; Ormerod, L. M.; Lees, J. A. 2000. Tracing Sediment within Urban Catchments using Heavy Metal, Mineral Magnetic and Radionuclide Signatures. In: Foster, I. D. L. (Ed.). **Tracers in Geomorphology**. England: John Wiley & Sons Ltd. 560p.
- Chebbo, G.; Gromaire, M. C. 2004. The Experimental Urban Catchment 'Le Marais' in Paris: What Lessons Can Be Learned from It?. **Journal of Hydrology**. v.299. pp.312-323.
- Cheam, V.; Chau, A. S. Y. 1984. Analytical Reference Materials IV. Development and Certification of the First Great Lakes Sediment Reference Material for Arsenic, Selenium and Mercury. **Analyst**. v.109. pp.775.
- Cheam, V.; Aspila, K. I.; Chau, A. S. Y. 1989. Analytical Reference Materials VIII. Development and Certification of a new Great Lakes Sediment Reference Material for Eight Trace Metals. **Science of the Total Environment**. v.87-88. pp.517-524.
- Collins, A. L.; Walling, D. E.; Leeks, G. J. L. 1997. Source Type Ascription for Fluvial Suspended Sediment Based on a Quantitative Composite Fingerprinting Technique. **Catena**. v.29. pp.1-27.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2004. **Resolução nº 344**, de 25 de março de 2004. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>. Acesso em: 06/03/07.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 06/03/07.
- Dahl, A. L. 2005. **Comparison of Direct and Operational Methods for Probing Metal Bioavailability and Speciation in Aquatic Systems**. Illinois: Proquest, 253p.
- Darrie, G. 2001. Commercial Extraction Technology and Process Waste Disposal in the Manufacture of Chromium Chemicals from Ore. **Environmental Geochemistry and Health**. v.23. pp.187-193.
- Dawson, E. J.; Macklin, M. G. 1998. Speciation of Heavy Metals in Floodplain and Flood Sediments: A Reconnaissance Survey of the Aire Valley, West Yorkshire, Great Britain. **Environment Geochemistry**. v.20. pp.67-76.
- De Carlo, E. H.; Beltran, V. L.; Tomlinson, M. S. 2004. Composition of Water and Suspended Sediment in Streams of Urbanized Subtropical Watersheds in Hawaii. **Applied Geochemistry**. v.19. pp.1011-1037.
- Deletic, A. 2001. Modelling of Water and Sediment Transport over Grassed Areas. **Journal of Hydrology**. v.248. pp.168-182.
- De Miguel, E.; Llamas, J. F.; Chacón, E.; Berg, T.; Larssen, S.; Royset, O.; Vadset, M. 1997. Origin and Patterns of Distribution of Trace Elements in Street Dust: Unleaded Petrol and Urban Lead. **Atmosphere Environment**. v.31. pp.2733-2740.

- Desenfant, F.; Petrovsky, E.; Rochette, P. 2004. Magnetic Signature of Industrial Pollution of Stream Sediments and Correlation with Heavy Metals: Case Study from South France. **Water, Air, and Soil Pollution**. v.152. pp.297-312.
- Droppo, I. G. 2002. **A New Definition of Suspended Sediment: Implications for the Measurement and Prediction of Sediment Transport**. Oslo, IAHS. v.283. pp.3-12.
- Droppo, I. G.; Irvine, K. N.; Murphy, T. P.; Jaskot, C. 1998. Fractionated Metals in Street Dust of a Mixed Land Use Sewershed, Hamilton, Ontario. **Hydrology in a Changing Environment** (British Hydrological Society). v.3. pp.383-394.
- Edwards, K. H. 2007. Fluvial Environments. In: Perry, C.; Taylor, K. (Eds.). **Environmental Sedimentology**. UK: Blackwell Publishing Ltd. 441p.
- El-Azim, H. A.; El-Moselhy, Kh. M. 2005. Determination and Partitioning of Metals in Sediments along the Suez Canal by Sequential Extraction. **Journal of Marine Systems**. v.56. pp.363-374.
- Environment Canada. 2003a. Sediment Assessment Series: **Basic Concepts and Program Highlights**. Factsheet 1. Ottawa: Environmental Protection Publications.
- Environment Canada. 2003b. Sediment Assessment Series: **Chemical-Specific Sediment Quality Guidelines**. Factsheet 2. Ottawa: Environmental Protection Publications.
- Federal Interagency Stream – Restoration Working Group. 1998. **Stream Corridor Restoration: Principles, Process and Practices**. Disponível em: <http://www.abe.msstate.edu/Tools/csd/strm-cor-res/index.php>. Acesso em: 07/03/07.
- Fergusson, J. E.; Kim, N. D. 1991. Trace Elements in Street and House Dusts: Sources and Speciation. **Science Total Environment**. v.100. pp.125-150.
- Foster, I. D. L.; Charlesworth, S. M. 1996. Heavy Metals in the Hydrological Cycle: Trends and Explanation. **Hydrological Processes**. v.10. pp.227-261.
- Giesy, J. P.; Rosiu, C. J.; Graney, R. L.; Henry, M. G. 1990. Benthic Invertebrate Bioassays with Toxic Sediment and Pore Water. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.9. pp.233-248.
- Goodwin, T. H.; Young, A. R.; Holmes, M. G. R.; Old, G. H.; Hewitt, N.; Leeks, G. J. L.; Packman, J. C.; Smith, B. P. G. 2003. The Temporal and Spatial Variability of Sediment Transport and Yields within the Bradford Beck Catchment, West Yorkshire. **The Science of the Total Environment**. v.314-316. pp.475-494.
- Golding, S. 2006. **A Survey of Zinc Concentrations in Industrial Stormwater Runoff**. Waterbody: n.WA-09-1015, Springbrook (Mill) Creek. Publication n.06-03-009
- Gonçalves, G. R. 2006. Influência do Sedimento em Ecossistemas Aquáticos. In: Poletto, C.; Merten, G. H. (Orgs.). **Qualidade dos Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, 2006. 397p.
- Gonzalez, A. E.; Rodriguez, M. T.; Sanchez, J. C. J.; Espinosa, A. J. F.; De LA Rosa, F. J. B. 2000. Assessment of Metals in Sediments in a Tributary of Guadalquivir River (Spain). Heavy Metal Partitioning and Relation between the Water and Sediment System. **Water, Air and Soil Pollution**. v.121. pp.11-29.

- Gontijo, B.; Bittencourt, F. 2005. Arsênio – Uma revisão histórica. **Ass. Bras. Dermatologia**. v.80. n.1. pp.91-95.
- Goyette, D.; Brand, D.; Thomas, M. 1988. **Prevalence of Idiopathic liver lesions in English sole and Epidermal Abnormalities in Flatfish from Vancouver Harbour, British Columbia, 1986**. Vancouver: Environment Canada. 48p.
- Gromaire, M. C.; Garnaud, S.; Gonzalez, A.; Chebbo, G. 1999. Characterization of Urban Runoff Pollution in Paris. **Journal of Water Science and Technology**. v.39. (2). pp.1-8.
- Gromaire, M. C.; Garnaud, S.; Saad, M.; Chebbo, G. 2001. Contribution of Different Sources to the Pollution of Wet Weather Flows in Combined Sewers. **Water Researches**. v.35. n.2. pp.521-533.
- Guéguen, C.; Dominik, J.; Pardos, M.; Benninghoff, C.; Thomas, R. L. 2000. Partition of Metals in the Vistula River and in Effluents from Sewage Treatment Plants in the Region of Cracow (Poland). **Lakes & Reservoirs: Research and Management**. v.5. pp.59-66.
- Guevara-Riba, A.; Sahuquillo, A.; Rubio, R.; Rauret, G. 2004. Assessment of Metal Mobility in Dredged Harbour Sediments from Barcelona, Spain. **Science of the Total Environment**. v.321. pp.241-255.
- Hall, G. E. M. 1996. Determination of Trace Elements in Sediments. In: Mudroch, A.; Azcue, J.; Mudroch, P. (Eds.). **Manual of Physico-Chemical Analysis of Aquatic Sediments**. Florida, EUA: CRC Press. 287p.
- Hammer, T. R. 1972. Stream Channel Enlargement Due to Urbanization. **Water Resources Research**. v.8. n.6. pp.1530-1540.
- Hlavay, J.; Prohaska, T.; Weisz, M.; Wenzel, W. W.; Stingeder, G. J. 2004. Determination of Trace Elements Bound to Soils and Sediment Fractions. **International Union of Pure Applied Chemistry**. v.76. n.2. pp.415-442.
- Ho, M. D.; Evans, G. J. 1997. Operational Speciation of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in the NIST Standard Reference Materials 2710 and 2711 (Montana Soil) by the BCR Sequential Extraction Procedure and Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Analytical Communications**. v.34. pp.363-364.
- Hopke, P. K.; Lamb, R. E.; Natusch, D. F. S. 1980. Multielemental Characterization of Urban Roadway Dust. **Environment Science Technology**. v.14. pp.164-172.
- Horowitz, A. J. 1991. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2 ed. Chelsea, EUA: Lewis Publishers. 136p.
- Horowitz, A. J. 1995. The Use of Suspended Sediment and Associated Trace Elements in Water Quality Studies. **International Association of Hydrological Sciences: IAHS Special Publication**. n.4. 58p.
- Horowitz, A. J.; Elrick, K. A. 1987. The Relation of Stream Sediment Surface Area, Grain Size and Composition to Trace Element Chemistry. **Applied Geochemistry**. v.2. pp.437-451.
- Horowitz, A. J.; Elrick, K. A.; Smith, J. J. 2001. Estimating Suspended Sediment and Trace Element Fluxes in Large River Basins: Methodological Considerations as Applied to the NASQAN Programme. **Hydrological Processes**. v.15. pp.1107-1132.

- Hursthouse, A. S. 2001. The Relevance of Speciation in the Remediation of Soils and Sediments Contaminated by Metallic Elements-an overview with specific examples from Central Scotland. **Journal Environmental Monitoring**. v.3. pp.49-60.
- Jabur, A. S.; Santos, V. D.; Neto, G. A. 2001. **Qualidade do Escoamento Superficial: Microbacia Hidrográfica do Parque do Ingá – Maringá – PR**. In: II Encontro Tecnológico da Engenharia Civil e Arquitetura de Maringá. Maringá: UEM, 2001. 507p. il.
- Jaffé, R.; Gardinali, P. R.; Cai, Y.; Sudburry, A.; Fernandez, A.; Hay, B. J. 2003. Organic Compounds and Trace Metals of Anthropogenic Origin in Sediments from Montego Bay, Jamaica: Assessment of Sources and Distribution Pathways. **Environmental Pollution**. v.123. pp.291-299.
- Jansson, M. B. 2002. Determining Sediment Source Areas in a Tropical River Basin, Costa Rica. **Catena**. v.47. pp.63-84.
- Johnson, R. A.; Wichern, D. W. 1992. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. London: Prentice-Hall International. 642p.
- Kersten, M.; Förstner, U. 1986. Chemical Fractionation of Heavy Metals in Anoxic Estuarine and Coastal Sediment. **Water Science Technology**. v.18. pp.121-130.
- Kheboian, C.; Bauer, C. F. 1987. Accuracy of Selective Extraction Procedure for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments. **Analytical Chemistry**. v.59. pp.1417-1423.
- Klein, R. D. 1979. Urbanization and Stream Quality Impairment. **Water Resources Bulletin**. v.15. n.4. pp.948-963.
- Krishnamurti, G. S. R.; Huang, P. M.; Van Rees, K. C. J.; Kozak, L. M.; Rostad, H. P. W. 1995. Speciation of Particulate-bound Cd of Soils and its Bioavailability. **Analyst**. v.120. pp.659-665.
- Lee, P. K.; Baillif, P.; Touray, J. C. 1997. Geochemical Behaviour and Relative Mobility of Metals (Mn, Cd, Zn, and Pb) in recent Sediments of a Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. **Environmental Geology**. v.32. n.2. pp.142-152.
- Lee, P. K.; Yu, Y. H.; Yun, S. T.; Mayer, B. 2005. Metal Contamination and Solid Phase Partitioning of Metals in Urban Roadside Sediments. **Chemosphere**. v.60. n.5. pp.672-689.
- Leopold, L. B. 1994. **A View of River**. Cambridge: Harvard University.
- Li, X. D.; Poon, C. S.; Liu, P. S. 2001. Heavy Metal Contamination of Urban Soils and Street Dusts in Hong Kong. **Applied Geochemistry**. v.16. pp.1361-1368.
- Lijzen, J. P. A.; Baars, A. J.; Otte, P. F.; Rikken, M. G. J.; Swartjes, F. A.; Verbruggen, E. M. J.; Van Wezel, A. P. 2001. **Technical Evaluation of the Intervention Values for Soil/Sediment and Groundwater – Human and Ecotoxicological Risk Assessment and Derivation of Risk Limits for Soil, Aquatic Sediment and Groundwater**. RIVM – National Institute of Public Health and the Environment. Report 711701023. 147p.
- Lim, P.; Kiu, M. 1995. Determination and Speciation of Heavy Metals in Sediments of the Juru River, Penang, Malaysia. **Environmental Monitoring and Assessment**. v.35. pp.85-95.

- Lima, E. B. N. R. 2001. **Modelagem Integrada para Gestão da Qualidade da Água na Bacia do Rio Cuiabá**. Rio de Janeiro, Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 184p.
- Lion, L. W.; Altmann, R. S.; Leckle, J. O. 1982. Trace-Metal Adsorption Characteristics of Estuarine Particulate Matter: Evaluation of Contributions of Fe/Mn Oxide and Organic Surface Coatings. **Environment Science Technology**. v.16. n.10. pp.660-666.
- Livi, F. P. 1999. **Atlas ambiental de Porto Alegre**. 2. ed. Porto Alegre: Editora da Universidade/UFRGS. 70p.
- Lunardi, M. H. B. 2002. **Fracionamento Físico da Matéria Orgânica do Solo com Diferentes Energias de Sonicação em Três Latossolos Brasileiros sob Vegetação Nativa**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, PPG em Ciência do Solo.
- Ma, L. Q.; Rao, G. N. 1997. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Contaminated Soils. **Journal Environmental Quality**. v.26. pp.259-264.
- Macklin, M. G.; Brewer, P. A.; Balteanu, D.; Coulthard, T. J.; Driga, B.; Howard, A. J.; Zaharia, S. 2003. The Long Term Fate and Environmental Significance of Contaminant Metals Released by the January and March 2000 Mining Tailings Dam Failures in Maramures County, upper Tisa Basin, Romania. **Applied Geochemistry**. v.18. pp.241-257.
- Macklin, M. G.; Klimek, K. 1992. Dispersal, Storage and Transformation of Metal Contaminated Alluvium in the Upper Vistula Basin, Southwest Poland. **Applied Geochemistry**. v.12. pp.7-30.
- Marchand, C.; Lallier-Vergier, E.; Baltzer, F.; Albéric, P.; Cossa, D.; Baillif, P. 2006. Heavy Metals Distribution in Mangrove Sediments along the Mobile Coastline of French Guiana. **Marine Chemistry**. v.98. pp.1-17.
- Martin, R.; Sanchez, D. M.; Gutierrez, A. M. 1998. Sequential Extraction of U, Th, Ce, La and Some Heavy Metals in Sediments from Ortigas River, Spain. **Talanta**. v.46. pp.1115-1121.
- Merten, G. H.; Poletto, C. 2006. Rede de Monitoramento e Coleta de Amostras. In: Poletto, C.; Merten, G. H. (Orgs.). **Qualidade dos Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, 2006. 397p.
- Metre, P. C. V.; Mahler, B. J. 2003. The Contribution of Particles Washed from Rooftops to Contaminant Loading to Urban Streams. **Chemosphere**. v.52. pp.1727-1741.
- Meurer, E. J. 2004. **Fundamentos de Química do Solo**. Porto Alegre: Gênese. 290p. il.
- Minella, J. P. 2003. **Identificação de fontes de produção de sedimentos em uma pequena bacia rural**. Dissertação de Mestrado apresentada ao PPG em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da UFRGS. Porto Alegre. 80p. il.
- Miyazawa, M. 1996. **Estado da Arte: Metais Pesados no Solo e na Planta** - Projeto Interdisciplinar para a Definição de Critérios Sanitários Agronômicos e Ambientais para Implantação da reciclagem Agrícola do Lodo de Esgoto, Instituto Ambiental do Paraná, Brasil.
- Mota, A. M.; Santos, M. M. C. 1995. Trace Metal Speciation of Labile Chemical Species in Natural Waters: Electrochemical Methods. In: Tessier, A.; Turner, D. R. **Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems**. England: John Wiley & Sons Ltd. v.3. 679p.

- Mudroch, A.; Azcue, J. 1995. **Manual of Aquatic Sediment Sampling**. Florida, EUA: CRC Press. 219p.
- Mudroch, A.; Azcue, J.; Mudroch, P. 1997. **Manual of Physico-Chemical Analysis of Aquatic Sediments**. Florida, EUA: CRC Press. 287p.
- Nelson, E. J.; Booth, D. B. 2002. Sediment Sources in an Urbanizing, Mixed Land-Use Watershed. **Journal of Hydrology**. v.264. pp.51-68.
- Odum, E. P. 1988. **Ecologia**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A. 434p.
- OMEE (Ontario Ministry of the Environment and Energy). 1993. **Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario**. Toronto: Ontario Ministry of the Environment and Energy.
- Ono, Y.; Uemura, H.; Kanjo, Y.; Kawara, O.; Ayano, T. 2000. Genotoxicity of substances extracted from construction materials. **Journal of Material Cycles and Waste Management**. v.2. n.1. pp.38-42.
- Owens, P N.; Walling, D. E.; Carton, J.; Meharg, A. A.; Wright, J.; Leeks, G. J. L. 2001. Downstream Changes in the Transport and Storage of Sediment-Associated Contaminants (P, Cr and PCBs) in agricultural and Industrialized Drainage Basins. **The Science of the Total Environment**. v.266. pp.177-186.
- Packman, J. J.; Comings. K. J.; Booth, D. B. 1999. **Using Turbidity to Determine Total Suspended Solids in Urbanizing Streams in the Puget Lowlands**. In: Confronting Uncertainty: Managing Change in Water Resources and the Environment, Canadian Water Resources Association annual meeting, Vancouver. pp.158-165.
- Pardos, M.; Benninghoff, C.; Alencastro, L. F.; Wildi, W. 2004. The Impact of a Sewage Treatment Plant's Effluent on Sediment Quality in a Small Bay in Lake Geneva (Switzerland-France). Part 1: Spatial Distribution of Contaminants and the Potential for Biological Impacts. **Lakes & Reservoirs: Research and Management**. v.9. pp.41-52.
- Patkowska, J. M.; Hursthouse, A.; Kij, H. P. 2005. The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit. **Environment International**. v.31. pp.513-521.
- Pearl, M. R.; Walling, D. E. 1986. Fingerprinting Sediment Source: The Example of a Drainage Basin in Devon, UK. In: Hadley, R. F. (ed): **Drainage Basin Sediment Delivery**. Wallingford: IAHS Press. IAHS publications. n.159. pp.41-55.
- Pedron, F. A.; Dalmolin, R. S. D.; Azevedo, A. C.; Kaminski, J. 2004. Solos Urbanos. **Ciência Rural**. V.34. n.5. pp.1647-1653.
- Perin, G.; Craboledda, L.; Lucchese, M.; Cirillo, R.; Dotta, L.; Zanetta, M. L.; Oro, A. A. 1985. Heavy Metal Speciation in the Sediments of Northern Adriatic Sea. A New Approach for Environmental Toxicity Determination. In: Lakkas, T. D. (Ed.). **Heavy Metals in the Environment**. v.2. CEP Consultants: Edinburgh.
- Perin, G.; Fabris, R.; Manente, S.; Wagener, R. A.; Hamacher, C.; Scotto, S. 1997. A Five-Year Study on the Heavy Metal Pollution of Guanabara Bay Sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and Evaluation of the Metal Bioavailability by Means of Geochemical Speciation. **Water Resources**. v.31. n.12. pp.3017-3028.

- Poleto, C.; Merten, G. H.; Silveira, A. L. L. 2005. Socio-Economic Impacts on Fluvial System an Urban Watershed in Southern Brazil. In: **International Conference on Urban Drainage – ICUD, X**, Copenhagen, Dinamarca.
- Poleto, C.; Bortoluzzi, E. C.; Merten, G. H. 2006. Amostras de Sedimentos Fluviais em Suspensão Dispersos por Ultra-som e Leituras com Difractometria Laser. In: **VII ENES Simpósio Nacional de Engenharia de Sedimentos**, Porto Alegre.
- Poleto, C.; Gonçalves, G. R. 2006. Qualidade das Amostras e Valores de Referência. In: Poleto, C.; Merten, G. H. (Orgs.). **Qualidade dos Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, 2006. 397p.
- Pompeu, P. S.; Alves, C. B. M. Callisto, M. 2005. **The Effects of Urbanization on Biodiversity and Water Quality in the Rio das Velhas Basin, Brazil**. In: American Fisheries Society Symposium. v.47. pp.11-22.
- Porto, M. F. A. 1995. Aspectos Qualitativos do Escoamento Superficial em Áreas Urbanas. In: **Drenagem Urbana**. Tucci, C. E. M.; Porto, R. L.; Barros, M. T. (orgs). Porto Alegre: ABRH/Editora da Universidade/UFRGS. v.5. pp.387-428.
- Pueyo, M.; Rauret, G.; Lück, D.; Yli-Halla, M.; Muntau, H.; Quevauviller, Ph.; Sánchez, J. F. L. 2001. Certification of the Extractable Contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a Freshwater Sediment Following a Collaboratively Tested and Optimised Three-step Sequential Extraction Procedure. **Journal Environmental Monitoring – JEM**. v.3. pp.243-250.
- Ramos, L.; González, M. J.; Hernández, L. M. 1999. Sequential Extraction of Copper, Lead, Cadmium, and Zinc in Sediments from Ebro River (Spain): Relationship with Levels Detected in Earthworms. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. Springer-Verlag New York Inc. v.62. pp.301-308.
- Robertson, D. J.; Taylor, K. G.; Hoon, S. R. 2003. Geochemical and Mineral Magnetic Characterisation of Urban Sediment Particulates, Manchester, UK. **Applied Geochemistry**. v.18. pp.269-282.
- Rocha, R. R. A.; Martin, E. S. 2005. Análise Preliminar do Estado Ambiental do Córrego Água da Lavadeira, Rancharia-SP: Análise Física e Química da Água. **Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros**. v.2. n.2. pp.116-130.
- Rocher, V.; Azimi, S.; Moilleron, R.; Chebbo, G. 2004. Hydrocarbons and Heavy Metals in the Different Sewer Deposits in the “Le Marais” Catchment (Paris, France): Stocks, Distributions and Origins. **Science of the Total Environment**. v.323. pp.107-122.
- Rowan, J. S.; Goodwill, P.; Franks, S. W. 2000. Uncertainty Estimation in Fingerprinting Suspended Sediment Sources. In: Foster, I. D. L. (Ed.). **Tracers in Geomorphology**. England: John Wiley & Sons Ltd. 560p.
- Russell, M. A.; Walling, D. E.; Hodgkinson, R. A. 2001. Suspended Sediment Sources in Two Small Lowland Agricultural Cachtments in the UK. **Journal of Hydrology**. v.252. pp.1-24.
- Salomons, W.; Förstner, U. 1980. Trace Metal Analysis on Polluted Sediments. Part II. Evaluation of Environmental Impact. **Environmental Technology Letter**. v.1. pp.506-517.
- Sánchez-Rodas, D.; Gómez-Ariza, J. L.; Giráldez, I.; Velasco, A.; Morales, E. 2005. Arsenic Speciation in River and Estuarine Waters from Southwest Spain. **Science of the Total Environment**. v.345. pp.207-217.

- Santiago, S.; Thomas, R. L.; Larbraigt, G. 1993. Comparative Ecotoxicology of Suspended Sediment in the Lower Rhône River Using Algal Fractionation, Microtox® and Daphnia Magna Bioassays. **Hydrobiologia**. v.252. pp.231-244.
- Santos, D. R.; Silva, L. S.; Kaminski, J.; Ceretta, C. A.; Santos, M. A. S. 2006. Poluentes Orgânicos e Inorgânicos. In: Poletto, C.; Merten, G. H. (Orgs.). **Qualidade dos Sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, 2006. 397p.
- Scheinost, A. C.; Kretzschmar, R.; Pfister, S. 2002. Combining Selective Sequential Extractions, X-Ray Absorption Spectroscopy, and Principal Component Analysis for Quantitative Zinc Speciation in Soil. **Environmental Science Technology**. v.36. pp. 5021-5028.
- Schwertmann, U.; Taylor, R. M. 1989. Iron Oxides. In: Dixon, J. B.; Weed, S. B. **Minerals in Soil Environments**. Soil Science Society of America: Madison, Wisconsin, USA. 1244p.
- Simonovski, J.; Owens, C.; Birch, G. 2003. Heavy Metals in Sediments of the Upper Hawkesbury-Nepean River. **Australian Geographical Studies**. v.41. n.2. pp.196-207.
- Simpson, S. L.; Apte, S. C.; Batley, G. E. 2000. Effect of Short-term Resuspension Events on the Oxidation of Cadmium, Lead, and Zinc Sulphide Phases in Anoxic Estuarine Sediments. **Environmental Science Technology**. v.34. pp.4533-4537.
- Singh, K. P.; Mohan, D.; Singh, V. K.; Malik, A. 2005. Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments – a Tributary of the Ganges, India. **Journal of Hydrology**. v.312. pp.14-27.
- Souza, G. W.; Pinto, G. F. P.; Palma, R.; Neto, J. A. B. 2003. **Processos de Urbanização e Impactos Ambientais ao Longo dos Rios Bomba e Imbuassu – SG/RJ**. In: Anais do Simpósio Nacional de Geografia Física Aplicada; 10º Simpósio Nacional de Geografia Física Aplicada, Rio de Janeiro.
- Sparks, D. L. 1995. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego, California: Academic Press, Inc. 267p.
- Sposito, G. 1989. **The Chemistry of Soils**. Oxford: Oxford University Press, Inc. 277p.
- Streck, E. V.; Kämpf, N.; Dalmolin, R. S. D.; Klamt, E.; Nascimento, P. C.; Schneider, P. 2002. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: EMATER/RS; UFRGS. 107p. il.
- Swartjes, F. A. 1999. Risk-Based Assessment of Soil and Groundwater Quality in the Netherlands: Standards and Remediation Urgency. **Risk Analysis**. v.19. n.6. pp.1235-1249.
- Tack, F. M.; Verloo, M. G. 1995. Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. Gordon and Breach Publishers. v.59. pp.225-238.
- Taylor, K. 2007. Urban Environments. In: Perry, C.; Taylor, K. (Eds.). **Environmental Sedimentology**. UK: Blackwell Publishing Ltd. 441p.
- Taylor, S. E.; Birch, G. F.; Links, F. 2004. Historical Catchment Changes and Temporal Impact on Sediment of the Receiving Basin, Port Jackson, New South Wales. **Australian Journal of Earth Sciences**. v.51. pp.233-246.
- Tessier, A.; Campbell, P.; Bisson, M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v.51. pp.844-851.

- Trimble, S. W. 1997. Contribution of Stream Channel Erosion to Sediment Yield from an Urbanizing Watershed. **Science**. v.278. n.5342. pp.1442-1444
- Tucci, C. E. M. 2003. Inundações e Drenagem Urbana. In: **Inundações Urbanas na América do Sul**. Tucci, C. E. M.; Bertoni, J. C. (orgs.). Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos – ABRH.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1977. **Guidelines for the Pollutational Classification of Great Lakes Harbour, Sediments**. Region V. Chicago.
- USGS (U.S. Geological Survey). 2003. **Effects of Urban Development on Floods**. Fact Sheet FS-076-03. Disponível em: <http://water.usgs.gov>
- VanLoon, G. W.; Duffy, S. J. 2000. **Environmental Chemistry**. New York: Oxford University Press Inc. 492p.
- Vdovic, N.; Billon, G.; Gabelle, C.; Potdevin, J. L. 2006. Remobilization of Metals from Slag and Polluted Sediments (Case Study: The Canal of the Deûle River, Northern France). **Environmental Pollution**. v.141. n.2 pp.359-369.
- Viana, A. M.; Ramos, R. C. F.; Suertegaray, D. M. A. 2000. Estudo Preliminar do Processo de Assoreamento e Formação de Depósitos Tecnogênicos: Represa do IPH/UFRGS. In: **Ambiente e Lugar no Urbano: A Grande Porto Alegre**. Suertegaray, D. M. A.; Basso, L. A.; Verdum, R. (orgs.). Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS. 239p.
- Visser, W. J. F. 1993. Contaminated Land Policies in Some Industrialised Countries. **Technical Soil Protection Committee (TCP)**, The Hague.
- VROM. 2000. Circular on Target Values and Intervention Values for Soils Remediation: DBO/1999226863. **Netherlands Government Gazette**. v.39. pp.1-11.
- Walker, W. J.; McNutt, R. P.; Maslanka, C. A. 1999. The Potencial of Urban Runoff to Surface Sediments of the Passaic River: Sources and Chemical Characteristics. **Chemosphere**. v.38. pp.363-377.
- Walling, D. E. 2005. Tracing Suspended Sediment Sources in Catchments and River Systems. **Science of the Total Environment**. v.344. pp.159-184.
- Walling, D. E.; Collins, A. L. 2000. Integrated Assessment of Catchment Sediment Budgets: **A Technical Manual**. University of Exeter. 168p.
- Walling, D. E.; Owens, P. N.; Leeks, G. J. L. 1999. Fingerprinting Suspended Sediment Sources in the Catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. **Hydrological Process**. v.13. pp.955-975.
- Walling, D. E.; Russell, M. A.; Hodgkinson, R. A.; Zhang, Y. 2002. Establishing Sediment Budgets for two Small Lowland Agricultural Catchments in the UK. **Catena**. V.47. p.323-353.
- Walling, D. E.; Woodward, J. C. 1995. Tracing Sources of Suspended Sediment in River Basins: A Case Study of the River Culm, Devon, UK. **Journal of Marine and Freshwater Resource**. v.46. pp.327-336.
- WHO (World Health Organization). 1993. **Guidelines for Drinking Water Quality**. Recommendations, seconded, Geneva. v.1.

- Wolman, M. G.; Schick, A. P. 1967. Effects of Construction on Fluvial Sediment, Urban and Suburban Areas of Maryland. **Water Resources Research**. v.3. n.2. pp.451-464.
- Yu, L.; Oldfield, F. 1989. A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements. **Quaternary Research**. v. 32. pp.168-181.
- Yuan, C.; Jiang, G.; Liang, L.; Jin, X.; Shi, J. 2004. Sequential Extraction of Some Heavy Metals in Haihe River Sediments, People's Republic of China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v.73. pp.59-66.

Anexo 1 – Questionário sócio-econômico.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS - IPH

PESQUISA: Questionário Sócio-cultural e Levantamento de Fontes de Sedimentos e Poluentes
Projeto: “Monitoramento e Avaliação da Qualidade de Sedimentos na Bacia Urbana de Viamão – RS”

Código na Imagem: _____ Data do levantamento: _____ GPS (ponto 01): _____

Nº(s) da(s) Foto(s): _____ GPS (ponto 02): _____

1. IDENTIFICAÇÃO:

1.1 Nome do morador: _____

1.2 Endereço: _____

Residencial		Comercial (tipo):		Mista (tipo):	
-------------	--	-------------------	--	---------------	--

Se é uma área mista ou comercial, observar se há alguma fonte de poluição.

Se houver, qual o tipo? _____

Possui manchas de combustível no chão? _____

Possui Tanques, galões ou outros? _____ Se sim, qual o estado de conservação? _____

Como estão armazenados? _____

Qual(is) o(s) tipo(s) do(s) produto(s)? _____

Possui equipamentos? Qual(is)? _____

Os equipamentos possuem vazamentos? _____

Possui entulho na área? Que tipo? _____

2. DADOS DA FAMÍLIA:

2.1. Composição familiar atual

Nome	Parentesco	Idade	Escolaridade	Trabalha na cidade	Trabalha fora	
					integral	parcial
TOTAL						

3. FONTE DE RENDA MONETÁRIA ATUAL DA FAMÍLIA (% DO TOTAL):

Trabalho c/ carteira assinada		Arrendamento		Outros rendimentos	
Trabalho por conta própria		Aluguel		Renda Total:	
Trabalho p/ terceiros		Aposentadoria/pensão			

4. USO DO SOLO (especificar os materiais ou áreas permeáveis):

Calçadas de concreto		Área interna permeável		Rua em frente pavimentada	
Calçadas permeáveis		Área interna de concreto		Rua em frente cascalhada	

5. CRIAÇÕES DE ANIMAIS:

Discriminação	Quantidade	Para consumo	Observações	Próximos ao córrego
		Sim - não	Soltos - presos	Sim - não
		Sim - não	Soltos - presos	Sim - não
		Sim - não	Soltos - presos	Sim - não
		Sim - não	Soltos - presos	Sim - não

6. EXPLORAÇÃO VEGETAL:

Cultura	Área / nº de pés	Produção ou consumo	Observações

6.1 Usa algum tipo de herbicida? (Sim / Não) _____

6.1 Usa algum tipo de pesticida? (Sim / Não) _____

7. SOBRE O DESCARTE DO LIXO:

Coleta pública		Joga na rua		Joga no córrego		Outros:	
----------------	--	-------------	--	-----------------	--	---------	--

8. JÁ JOGOU ALGUM TIPO DE LIXO NO CÓRREGO:

1 vez		Algumas vezes		Várias vezes		Sempre		Nunca	
-------	--	---------------	--	--------------	--	--------	--	-------	--

8.1 Você já viu alguém jogando lixo no córrego? (Sim / Não)

8.2 Por que você acha que as pessoas jogam lixo no córrego? _____

9. QUANTO A RECICLAGEM DE MATERIAIS OU COLETA SELETIVA?

Participa		Conhece mas não participa		Não há no bairro		Nunca ouviu falar	
-----------	--	---------------------------	--	------------------	--	-------------------	--

10. INFRA-ESTRUTURA EXISTENTE

Casa de alvenaria		Coleta de esgoto municipal		Água tratada (municipal)	
Casa de madeira		Fossa séptica		Água de poço	
Outro tipo de casa		Fossa negra		Banheiro dentro de casa	
Telhado de zinco:		Esgoto clandestino		Banheiro fora de casa	
Telhado de eternite		Telhado de telhas cerâmicas:		Outro tipo de telhado:	

11. EXISTINDO CURSOS D'ÁGUA, RELATAR PRESENÇA E CONDIÇÕES DE MATAS CILIARES:

Possui córrego		Possui mata ciliar	
Não possui córrego		Não possui mata ciliar	

12. SOBRE CONSERVAÇÃO DO SOLO DENTRO DA CASA OU ÁREA:

Problema	Sim	Medidas de controle	Observações:
Erosão			
Voçorocas			

13. QUE IMPORTÂNCIA VOCÊ ATRIBUI A CONSERVAÇÃO DE CADA UM DOS ITENS DA TABELA ABAIXO:

Água do córrego	Terra ou Solo	Matas Ciliares
grande - pouco - nenhuma	grande - pouco - nenhuma	grande - pouco - nenhuma

13.1 Que importância o córrego teria para você se ele fosse preservado ou recuperado? _____

14. FORMAS DE ORGANIZAÇÃO:

14.1 Participa de: () cooperativas () sindicatos () associações

() outros grupos/entidades? Qual? _____

14.2 Ocupa cargos atualmente: () não () sim, qual? _____

14.3 Já participou ou ocupou cargos antes? () não () sim, qual? _____

ENTREVISTADOR: _____

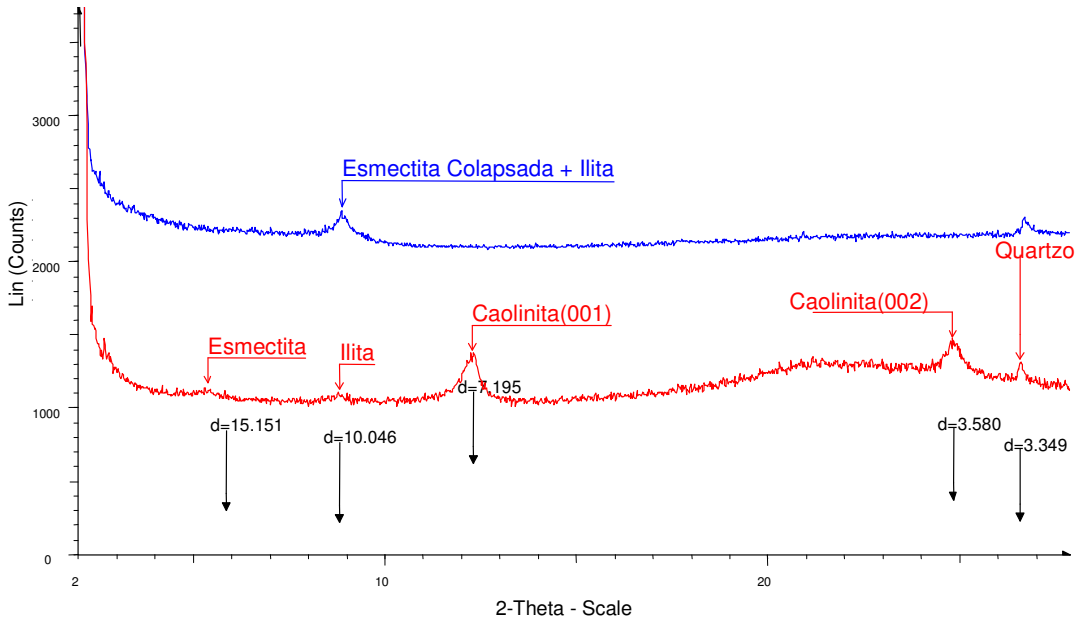
ENTREVISTADO: _____

Anexo 2 - Relação das amostras de sedimentos em suspensão com os resultados das análises granulométricas (Fração < 2 µm e < 63 µm) e de COT.

n°	Data da coleta	n° amostra	COT (%)	Fração < 2 µm (%)	Fração < 63 µm (%)
1	07/05/04	1	5,44	36,87	100,00
2	01/11/03	2	4,33	38,65	100,00
3	12/11/03	3	9,41	26,97	100,00
4	12/11/03	4	10,02	31,03	100,00
5	04/12/03	5	3,48	21,48	100,00
6	04/12/03	6	3,36	12,90	100,00
7	04/12/03	7	9,63	38,30	100,00
8	11/12/03	8	3,86	20,59	100,00
9	03/05/04	11	6,08	22,08	100,00
10	04/05/04	12	5,65	31,92	100,00
11	04/05/04	13	5,10	41,06	100,00
12	07/05/04	14	3,38	18,02	100,00
13	07/05/04	15	5,16	36,85	100,00
14	07/05/04	16	2,00	38,42	100,00
15	14/05/04	17	7,74	28,71	100,00
16	03/06/04	18	10,56	17,54	100,00
17	17/06/04	19	7,18	38,48	100,00
18	24/06/04	20	9,19	39,09	100,00
19	01/07/04	21	16,99	24,87	100,00
20	01/07/04	22	5,18	30,15	100,00
21	30/07/04	23	7,07	24,37	100,00
22	19/08/04	24	8,32	32,38	100,00
23	03/09/04	25	13,72	42,11	100,00
24	10/09/04	26	5,99	31,35	100,00
25	10/09/04	27	6,64	13,80	100,00
26	10/09/04	28	7,26	38,55	100,00
27	10/09/04	29	12,28	39,87	100,00
28	21/09/04	30	5,17	19,12	100,00
29	21/09/04	31	5,57	18,34	100,00
30	21/09/04	32	4,27	10,64	96,94
31	21/09/04	33	4,75	20,66	100,00
32	22/09/04	34	3,12	50,05	96,32
33	22/09/04	35	2,89	10,37	100,00
34	22/09/04	36	2,44	14,28	96,91
35	22/09/04	37	4,13	17,98	100,00
36	22/09/04	38	3,22	19,07	100,00
37	05/10/04	39	19,82	13,16	100,00
38	25/10/04	40	6,87	35,40	100,00
39	25/10/04	41	5,79	23,83	100,00
40	25/10/04	42	5,63	37,61	100,00
41	02/11/04	44	12,23	35,02	100,00
42	02/11/04	45	3,87	57,66	100,00
43	05/11/04	46	6,26	29,76	100,00
44	05/11/04	47	3,74	42,20	100,00
45	05/11/04	48	5,48	43,55	100,00
46	11/11/04	49	3,38	37,95	100,00
47	11/11/04	50	5,26	41,47	100,00
48	11/11/04	51	3,16	12,68	100,00
49	06/12/04	52	20,30	8,70	97,25
50	06/12/04	53	18,88	28,86	100,00

51	16/03/05	54	4,09	42,06	100,00
52	16/03/05	55	5,25	38,18	100,00
53	23/03/05	56	4,41	23,65	100,00
54	23/03/05	57	4,33	19,00	100,00
55	23/03/05	58	4,08	25,20	100,00
56	23/03/05	59	3,51	24,14	100,00
57	23/03/05	60	3,98	38,55	100,00
58	23/03/05	61	4,28	38,79	100,00
59	23/03/05	62	6,64	38,68	100,00
60	01/04/05	63	3,79	24,23	100,00
61	01/04/05	64	2,97	14,41	88,17
62	01/04/05	65	3,67	24,74	100,00
63	01/04/05	66	3,85	24,64	100,00
64	11/05/05	67	4,68	36,11	100,00
65	11/05/05	68	4,27	22,96	100,00
66	11/05/05	69	4,00	37,32	100,00
67	11/05/05	70	3,74	37,10	100,00
68	18/05/05	71	5,84	12,66	99,80
69	18/05/05	72	4,85	37,85	100,00
70	18/05/05	73	4,81	18,97	100,00
71	18/05/05	74	5,57	12,92	99,94
72	20/05/05	75	9,85	32,68	100,00
73	04/07/05	76	6,43	13,48	100,00
74	04/07/05	77	12,25	14,65	100,00
75	04/07/05	78	10,64	10,45	100,00
76	21/07/05	79	14,28	9,16	97,15
77	21/07/05	80	15,11	10,34	99,93
78	18/08/05	81	11,33	5,10	99,91
79	30/08/05	82	4,97	10,25	86,37
80	30/08/05	83	5,81	10,55	94,31
81	01/09/05	84	6,03	11,17	98,94
82	17/01/06	85	1,29	7,15	97,22
83	17/01/06	86	4,09	10,68	98,22
84	14/08/06	87	9,74	11,55	98,11
85	17/11/06	88	13,23	5,80	95,28
86	17/11/06	89	8,42	11,77	99,77
87	17/11/06	90	8,05	12,77	99,77

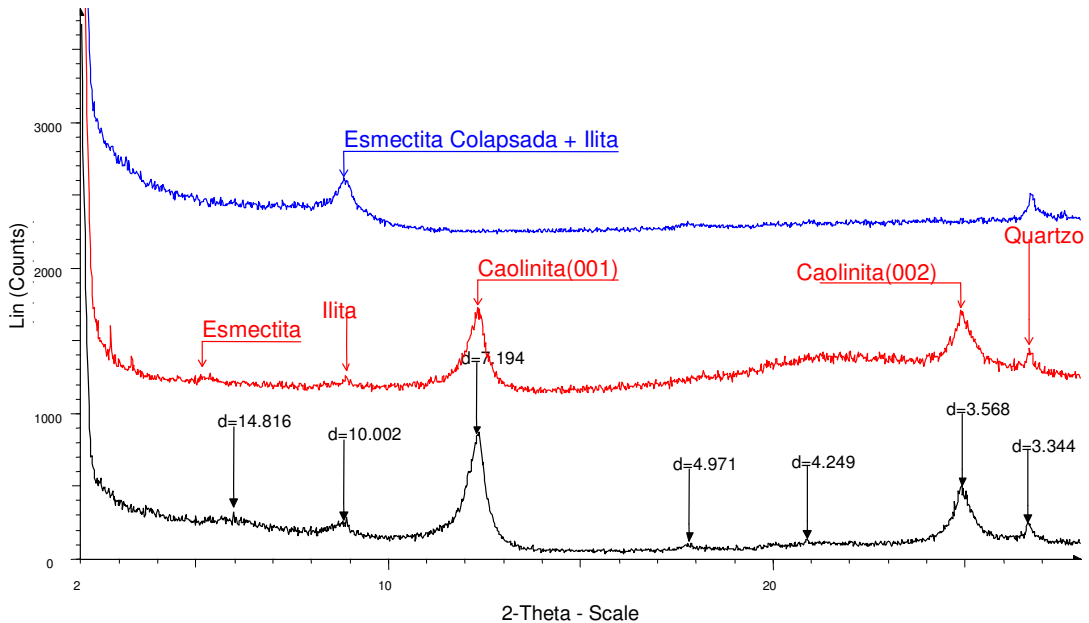
Anexo 3.1 – Difratógramas resultantes das análises mineralógicas realizadas em três amostras de sedimentos fluviais em suspensão n° 16, 32 e 45 datadas dos dias 07/05/04, 21/09/04 e 02/11/04.



File: NIPH1.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 3 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 ° - Operations: Import

File: GIPH1.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 ° - Operations: Y Scale Add 125 | Y Scale Add 188 | Y Scale Add 563 | Import

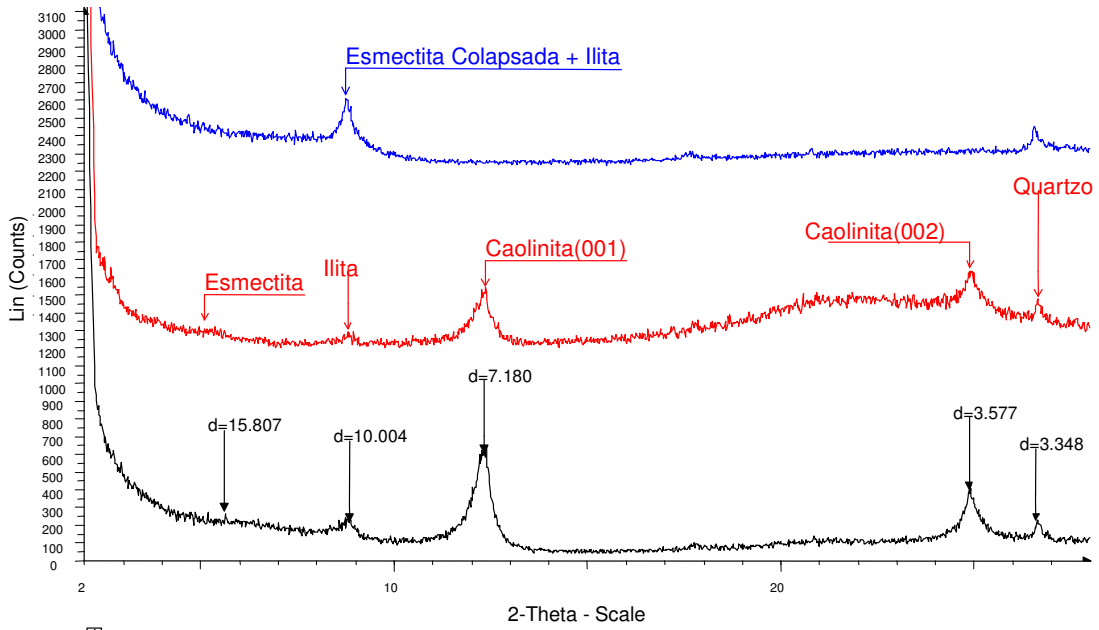
File: CIPH1.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 ° - Operations: Y Scale Add 438 | Y Scale Add 188 | Y Scale Add 1438 | Import



File: NIPH2.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 ° - Operations: Import

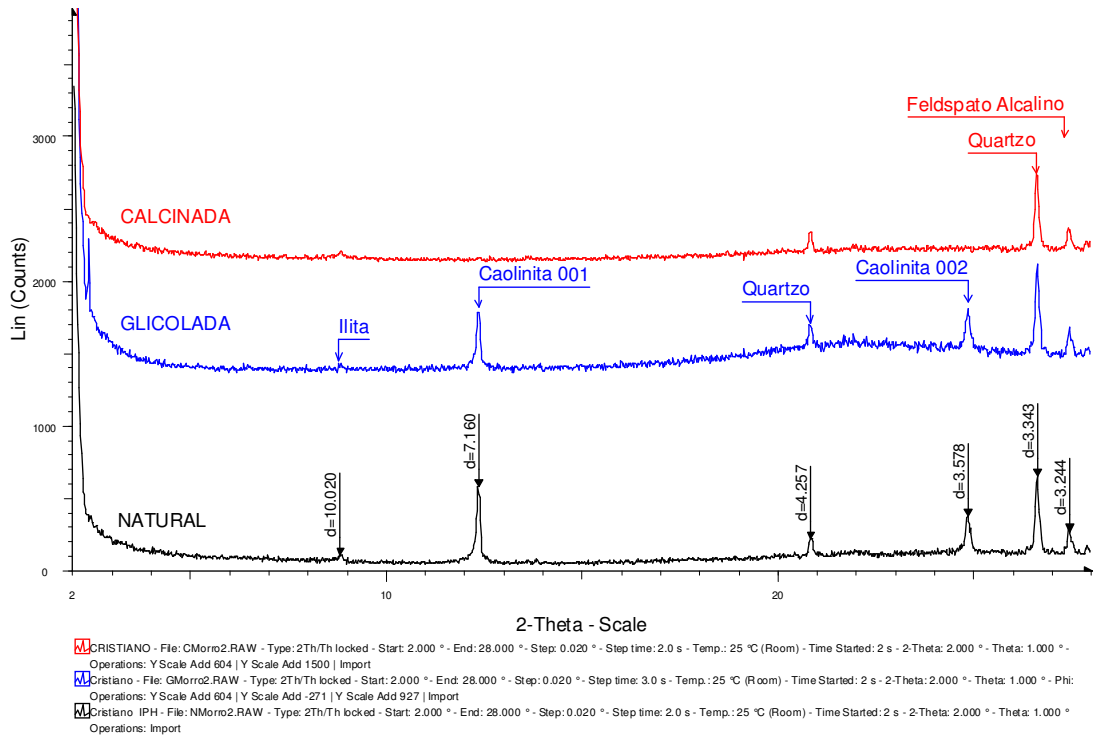
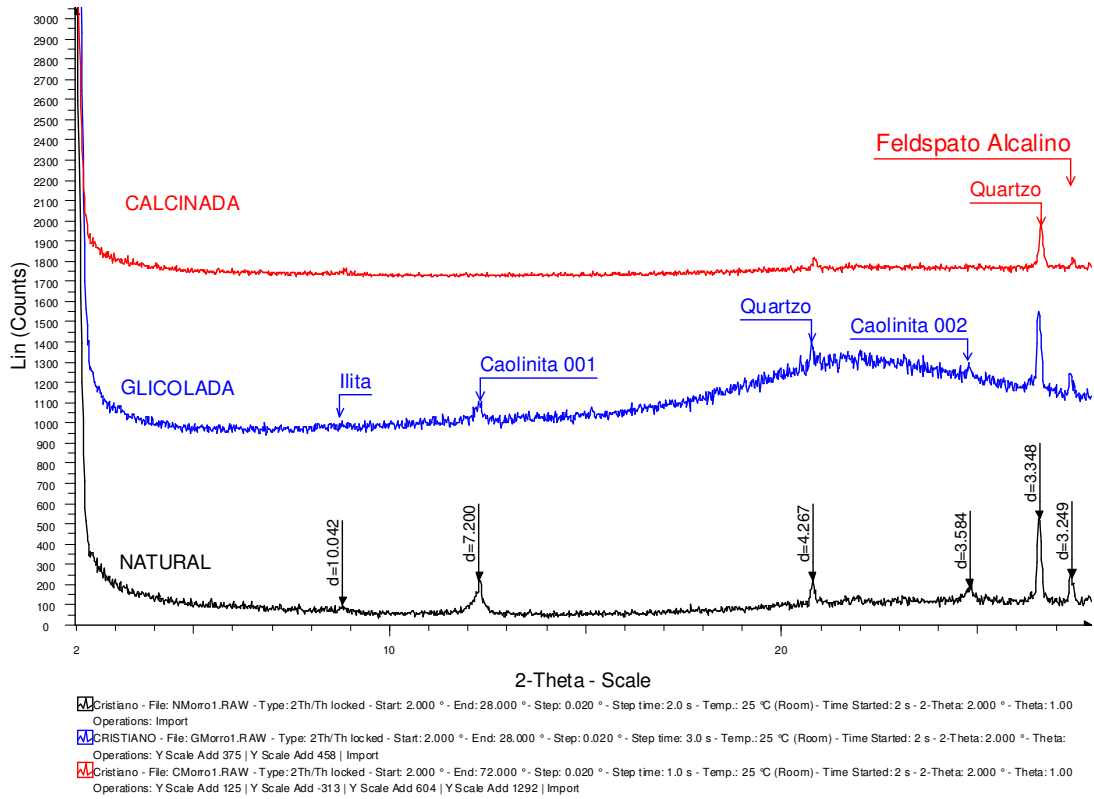
File: GIPH2.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 ° - Operations: Y Scale Add 375 | Y Scale Add 375 | Y Scale Add 250 | Import

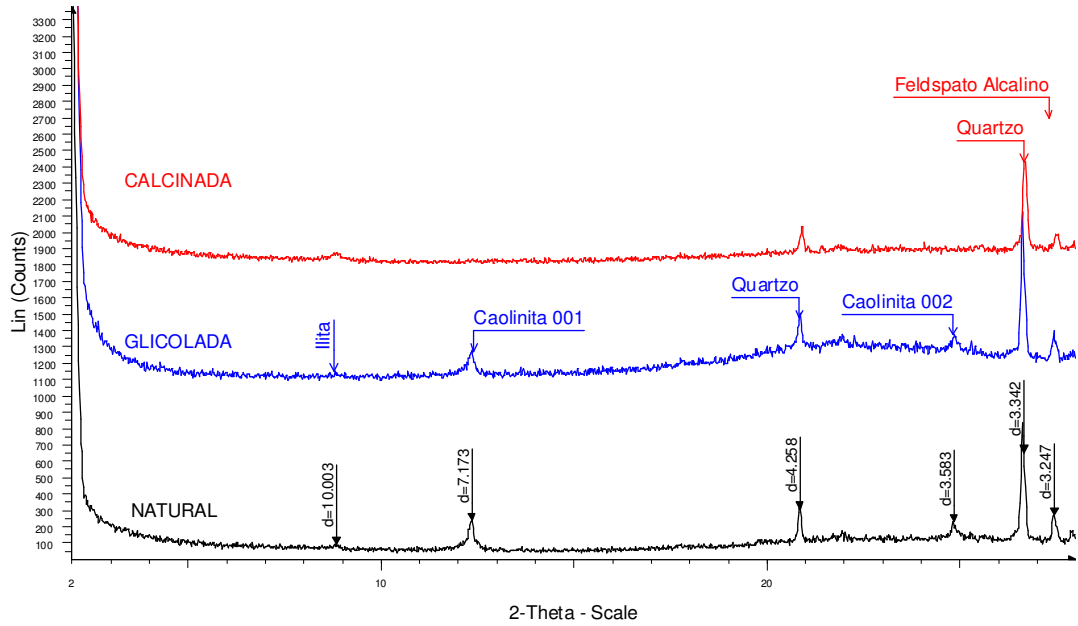
File: CIPH2.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.000 ° - Operations: Y Scale Add 2208 | Import



File: NIPH3.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00
 Operations: Import
 File: GIPH3.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi:
 Operations: Y Scale Add 1063 | Import
 File: CIPH3.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: 0.00
 Operations: Y Scale Add 2208 | Import

Anexo 3.2 – Difratógramas resultantes das análises mineralógicas realizadas em três amostras do solo superficial M1, M2 e M3 (fração < 63 µm) para compor as amostras de *background*.





Cristiano - File: CMorro3.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Phi: Operations: Y Scale Add 125 | Y Scale Add 125 | Y Scale Add 604 | Y Scale Add -313 | Y Scale Add 1240 | Import
 CRISTIANO - File: GMorro3.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 3.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Operations: Y Scale Add -542 | Y Scale Add 604 | Y Scale Add 375 | Y Scale Add 563 | Import
 Cristiano IPH - File: NMorro3.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 28.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2.0 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Operations: Import

Anexo 4 – Resultados das análises químicas de digestão total dos sedimentos fluviais em suspensão coletadas entre os anos de 2003 e 2006.

Data	Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$							
	As	Cr	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	Co
01/11/03	77,0	32,6	48,6	257,0	13,6	0,6	46,0	35,7
12/11/03	72,0	28,6	81,6	367,0	14,6	0,6	53,0	28,7
12/11/03	81,0	36,0	66,0	390,0	14,0	0,6	57,0	10,0
04/12/03	33,0	19,1	36,1	181,0	11,6	0,4	38,5	21,2
04/05/04	68,0	31,6	81,6	337,0	13,6	0,6	44,0	25,7
24/06/04	82,0	26,6	58,6	357,0	13,6	0,6	48,0	26,7
01/07/04	32,0	35,6	56,6	367,0	11,6	0,6	44,0	19,7
30/07/04	78,0	36,6	48,6	287,0	13,6	0,6	56,0	30,7
19/08/04	93,0	25,6	48,6	417,0	15,6	0,6	49,0	32,7
01/09/04	26,0	22,6	31,6	176,0	10,6	0,3	39,5	18,7
22/09/04	53,0	33,6	30,6	187,0	10,6	0,6	43,0	27,7
25/10/04	75,0	34,6	64,6	447,0	14,6	0,6	48,0	23,7
25/10/04	84,0	38,0	48,0	380,0	15,0	0,3	60,0	9,4
05/11/04	86,0	30,6	44,6	277,0	12,6	0,6	48,0	27,7
06/12/04	59,0	26,6	99,6	587,0	17,6	1,6	50,0	22,7
16/03/05	73,0	23,6	55,6	247,0	11,6	0,6	40,0	20,7
01/04/05	73,0	36,6	44,6	237,0	12,6	0,6	43,0	25,7
18/05/05	74,0	38,6	47,6	297,0	14,6	0,6	49,0	31,7
18/05/05	36,5	34,6	50,1	271,0	14,6	0,5	49,0	21,7
04/07/05	90,0	10,6	55,6	457,0	16,6	0,6	38,0	41,7
21/07/05	70,0	33,0	59,0	490,0	13,0	0,5	39,0	8,5
18/08/05	12,0	32,6	34,6	217,0	7,6	0,6	3,0	12,7
01/09/05	78,0	17,6	46,6	377,0	15,6	0,6	41,0	36,7
17/01/06	84,0	33,1	14,6	157,0	8,6	0,6	21,0	31,7
14/08/06	69,0	36,0	51,0	390,0	15,0	0,4	60,0	12,0
14/08/06	18,0	42,6	65,6	407,0	18,8	0,8	64,0	29,7
17/11/06	18,0	17,6	45,6	257,0	9,8	0,8	29,0	29,7
17/11/06	20,0	27,6	53,6	317,0	13,8	0,8	41,0	30,7
17/11/06	22,0	37,6	82,6	447,0	18,8	0,8	59,0	32,7