



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

ADRIANA SILVA DO NASCIMENTO

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE METAIS EM SEDIMENTOS DE
MANGUE DO RIO TIBIRI NA ILHA DO MARANHÃO**

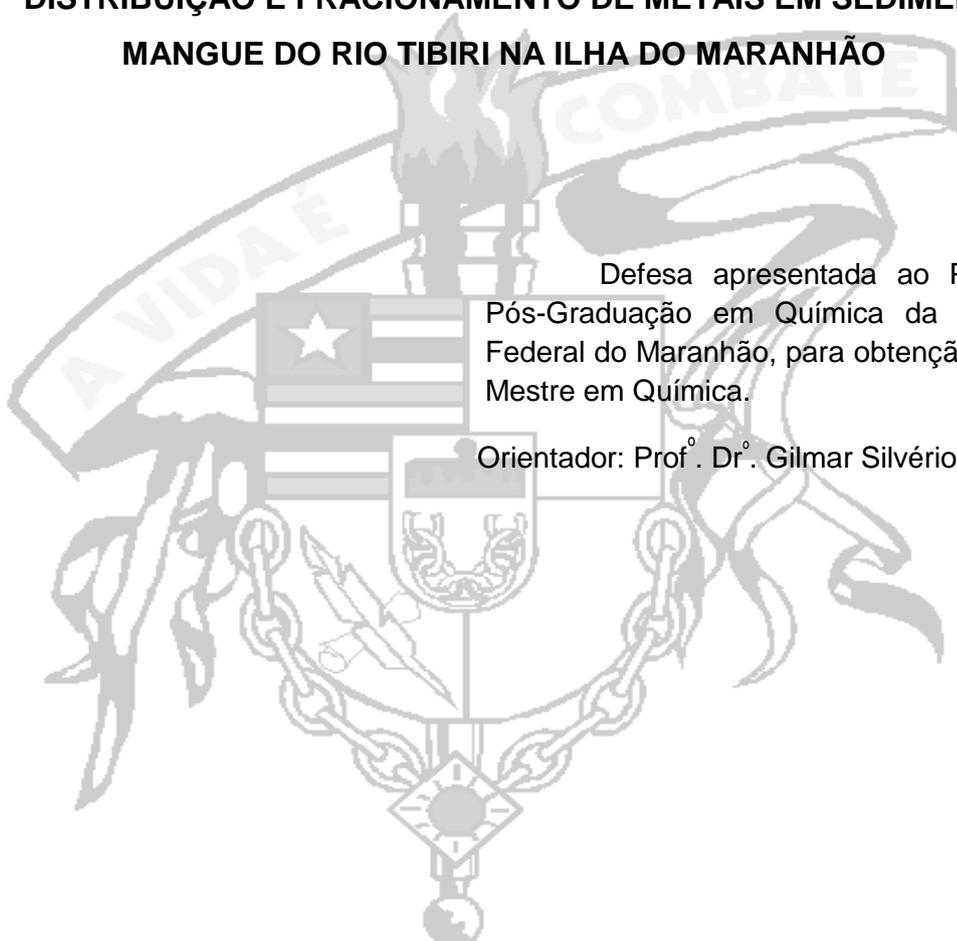
São Luís
2013

ADRIANA SILVA DO NASCIMENTO

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE METAIS EM SEDIMENTOS DE
MANGUE DO RIO TIBIRI NA ILHA DO MARANHÃO**

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva



São Luís
2013

ADRIANA SILVA DO NASCIMENTO

**DISTRIBUIÇÃO E FRACIONAMENTO DE METAIS EM SEDIMENTOS DE
MANGUE DO RIO TIBIRI NA ILHA DO MARANHÃO**

Defesa apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do título de Mestre em Química, pela banca examinadora formada por:

Aprovada em: / / 2013

Prof.^o Dr.^o Gilmar Silvério da Silva (Orientador)
Departamento de Química - IFMA

Prof.^o Dr.^o Edmar Pereira Marques - UFMA

Prof.^o Dr.^o Marcelo Mozinho Oliveira - IFMA

Dedico exclusivamente ao Senhor Jesus.

“A responsabilidade social e a preservação ambiental significa um compromisso com a vida.”

João Bosco da Silva

Nascimento, Adriana Silva.

Distribuição e fracionamento de metais em sedimentos de mangue do rio Tibiri na ilha do Maranhão, São Luís - MA – São Luís, 2013

57 f.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Silvério da Silva

Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2013.

1. Metais traço
 2. Fracionamento
 3. Sedimentos – Rio Tibiri
 4. Mobilidade
- Titulo.

CDU: 543.06

AGRADECIMENTOS

A Jesus, por sua proteção e bênção;

A meu orientador Prof. Dr. Gilmar Silvério pela paciência e pela dedicação;

À minha família pelo apoio e compreensão; Aos amigos: Profa. Nazaré do Socorro Lemos S. Vasconcelos, Socorro Leitão, Mayara Sá, Daniely Veronica; Jessica Castro; Rita de Cássia; Edson Tobias; Neuriane; Carlos; Karla Maria; Lizandra; Alessio; Arnaldo Filho; Lucimary; Vânia Serra e Paulo Batalha, que foram fundamentais na conclusão deste trabalho e aos demais que me deram força;

A Universidade Federal do Maranhão;

Laboratório de solos da Universidade Estadual do Maranhão -UEMA (em especial o técnico Josael Muller);

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA (Laboratório 05);

Ao mestrado em Química da Universidade Federal do Maranhão.

RESUMO

Embora sejam encontrados em níveis de traço no meio ambiente, os metais Cd, Ni, Cr, Zn, Cu e Pb têm recebido inúmeros estudos em função de seu potencial tóxico. Alguns deles não possuem função biológica conhecida como é o caso do Pb e Hg. Porém, todos estes metais, em determinadas concentrações, oferecem risco aos organismos. Este risco, além da concentração total dos mesmos, está associado à mobilidade deles nas matrizes ambientais. Para se avaliar o risco dos metais traço nos sedimentos de manguezal do Rio Tibiri, localizado na Ilha do Maranhão, este estudo dispôs de valores guias desenvolvidos por agências ambientais, baseados na concentração total destes elementos. Os resultados demonstraram que os níveis de metal estavam abaixo do TEL (*Threshold effect level*) e do ERL (*Effect range low*), faixas associadas a efeitos biológicos adversos ocasionais para a vida aquática. As concentrações de metais traço encontrados nos sedimentos estão na mesma ordem de grandeza dos valores basais prescritos pela *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA). A ordem de mobilidade (considerando a soma das três primeiras frações mais móveis) foi a seguinte: Ni (24%) > Zn (20,6%) > Cu (14,5%) > Pb (1,9%) > Cd = Cr (não detectado). Os baixos valores de mobilidade contribuem para minimização do risco ambiental dos metais traço.

Palavras – chave: Qualidade do sedimento, mobilidade, estuário.

ABSTRACT

Although they are found at trace levels in the environment, the metals Cd, Ni, Cr, Zn, Cu and Pb have received numerous studies due to the toxic potential. Some of them have no known biological function such as Pb and Hg. However, these metals, at certain concentrations, offer risk for aquatic organisms. This risk, Beyond to the total concentration of them, is associated with their mobility in environmental matrices. To assess the risk of trace metals in sediments from mangrove Tibiri River, located on the Maranhão island, This study used the guide values developed by environmental agencies based on the total concentration of these elements. The results showed that the levels were below the metal TEL (*Threshold effect level*) and ERL (*Effect low range*), ranges associated with occasional adverse biological effects for aquatic life. The concentrations of trace metals found in sediments are the same order of magnitude of the background prescribed by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). The order of mobility (considering the sum of the first three most mobile fractions) was: Ni (24%)> Zn (20.6%)> Cu (14.5%)> Pb (1.9%)> Cd = Cr (not detected). The low mobility values contribute to minimizing the environmental risk of trace metals.

Keywords: Sediment quality, mobility, estuary.

LISTAS DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1: Localização geográfica da bacia do Tibiri.....	30
Fig. 2: Amostra de sedimento bruto do Rio Tibiri	31
Fig. 3: Fração fina da amostra de sedimento do Rio Tibiri	31
Fig. 4 Fracionamento do Cr nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri	38
Fig. 5: Fracionamento do Ni nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri.....	39
Fig.6: Fracionamento do Pb nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri.....	40
Fig.7: Fracionamento do Zn nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri.....	40
Fig.8: Fracionamento do Cu nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri.....	41
Fig.9: Concentração total de metais em diferentes sistemas aquáticos.....	42

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela1: Fontes de elementos traço: descargas dos dejetos urbano-industriais	20
Tabela 2: Valores guias de qualidade utilizados em sedimentos marinhos: TEL e PEL...	23
Tabela 3:Valores guias americanos para qualidade de sedimentos: ERL e ERM.....	24
Tabela 4: Processo de extração sequencial química de metais em sedimentos.....	34
Tabela 5: As características químicas e físicas dos sedimentos do Rio Tibiri,.....	36
Tabela 6: Resultado da análise do material de referência BCR-701.....	37
Tabela 7: Concentração total de metais em amostras de sedimentos do rio Tibiri.....	43
Tabela 8: Comparação do Rio Tibiri com sistemas aquáticos, com atividades antrópicas.	45

LISTA DE SIGLAS

BCR	- Comunnity Bureau of Reference
CCME	- Canadian Council of Ministers of the Environment
CTC	- Capacidade de troca catiônica
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ER L	- Effects Range Low
ERM	- Effects Range Médium
ICPOES	- Espectrometria de emissão óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
IMESC	- Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos
MO	- Matéria Orgânica
NOAA	- National Oceanic and Atmospheric Administration
PEL	- Probable Effect Level
pH	- Potencial hidrogeniônico
TEL	- Threshold Effect Level
SMT-BCR	- European Community Bureau Reference atual Standards Measurements and Testing Programme

SUMÁRIO

	Pág.
1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Sedimento	17
2.2 Manguezal	18
2.3 Metais traço	19
2.4 Qualidade do sedimento	22
3 OBJETIVOS	27
3.1 Objetivo Geral	27
3.2 Objetivos Específicos	27
4 PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1 Controle de qualidade	29
4.2 Área de estudo	30
4.3 Amostragem	31
4.4 Variáveis Físico químicas	32
4.4.1 Análise Granulométrica	32
4.4.2 Determinação de pH	32
4.4.3 CTC efetiva	32
4.4.4 Matéria Orgânica	33
4.4.5 Extração Sequencial	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 Propriedades físico químicas	36
5.2 Fracionamento de metais	37
5.3 Mobilidade dos metais	42
5.4 Concentração de metais e toxicidade em sedimentos	43
6 CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	50

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O surgimento das cidades normalmente acontece nos arredores dos rios, principalmente porque, estes fornecem grande parte da água, essencial para consumo dos seres vivos. No entanto, nos últimos tempos têm-se observado não apenas o crescimento desordenado de cidades, mas a presença ainda mais acentuada de fábricas e indústrias nesta região, aumentando a contaminação, devido grande parte dos rejeitos oriundos do continente ser levada pelos rios que são considerados a principal via de contaminação de áreas costeiras e estuarinas (DE OLIVEIRA, 2011). Um exemplo é o do rio Tibiri localizado na Ilha do Maranhão, que nos arredores de sua bacia hidrográfica, desenvolve-se o Distrito Industrial de São Luís, capital do Estado do Maranhão.

De fato quando isso acontece, as bacias e todos os que fazem parte da sua composição, até mesmo os estuários, sofrem com impactos significantes, resultantes da urbanização de suas margens, como por exemplo, assoreamento, derrubada da mata ciliar e despejo de efluentes doméstico-industriais ricos em poluentes, inclusive em metais traço podendo contaminar os sedimentos, que é denominado como todo material sólido que se deposita ou aquele passível de se depositar (TEIXEIRA et al., 2009) é considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos pois pode liberar elementos traço.

Os elementos traço são reflete de grande importância no monitoramento de sistemas aquáticos por possuírem características tóxicas, persistentes e cumulativas e quando atingem determinadas concentrações, podendo causar efeitos adversos à biota. Em função do risco ambiental oferecido por esses metais, inúmeros trabalhos têm investigado a esse respeito:

Baggio e Horn, (2008) pesquisaram sobre as contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais traço em sedimento de correnteza no Rio do Formoso, Município de Buritizeiro – MG, cujos objetivos foram: a) avaliar a concentração total e a distribuição dos elementos: Cu, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn, baseados nos parâmetros de toxicidade potencial para o homem e a biota aquática; b) verificar a origem natural ou antropogênica desses elementos; c) quantificar e comparar com valores orientadores adotados pela Resolução CONAMA nº 344/2004 (BRASIL, 2004) e d) caracterizar fisicamente os sedimentos de corrente. Tal pesquisa revelou dentre outros resultados que o Cd e o Cr

ultrapassaram os valores referenciais estabelecidos pela resolução CONAMA 344/2004, comprometendo dos compartimentos água e sedimentos, estando os demais elementos em concentrações limites em reação à mesma resolução.

Hortellani e Sarkis, (2008) avaliaram da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente. Tal estudo foi realizado por se tratar do maior porto da América Latina. Marques et al. (2011) em seu estudo sobre a geoquímica de metais em sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE – Brasil, procurou caracterizar a distribuição espacial da concentração total de metais traço (Al, Fe, Cu, V, Zn, Pb, Cd e Cr) na fração < 63 µm de sedimentos superficiais do complexo industrial. A avaliação mostrou em relação aos critérios canadenses TEL/ PEL e ERL/ERM que os sedimentos estudados apresentaram-se com maior grau de contaminação por metais traço.

Os estudos citados acima exemplificam a relevância do sedimento para avaliação da qualidade de um corpo aquático, em especial pela sua capacidade de imobilizar/mobilizar metais na interface água/sedimento. A mobilidade dos metais nesta matriz, considerada complexa, é afetada por fatores ambientais como: pH, oxigênio dissolvido, salinidade, potencial redox, força iônica, agentes complexantes e decomposição microbiológica da matéria orgânica (MOREIRA; BOAVENTURA, 2003). É importante salientar que óxidos de ferro, de manganês, matéria orgânica (ácidos húmicos) e sulfetos metálicos são importantes suportes geoquímicos (JESUS et al., 2004).

A avaliação da qualidade do sedimento realizada neste estudo envolveu duas abordagens: uma estabelecida pela agência ambiental canadense (PEREIRA, 2007) que definiu dois limites de qualidade para sedimentos: TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*); e outros dois pelos americanos (HORTELLANI; SARKIS 2008) (EUA): ERL (*Effects Range Low*) e ERM (*Effects Range Medium*). Esses limites definem regiões a partir dos quais é possível estimar o efeito dos metais traço sobre a saúde da vida aquática. Para determiná-los fez-se o uso da concentração pseudototal de metais, obtida pela digestão com ácidos. Adicionalmente, empregou-se a técnica de extração química sequencial, conforme prescrito pela BCR (*Community Bureau of Reference*) (FERREIRA, 2012), a fim de determinar as frações geoquímicas dos metais nos sedimentos, os quais estão associados à mobilidade e subsequente biodisponibilidade destes elementos para biota.

Com base no exposto e almejando contribuir com o estudo do impacto causado por metais ao meio ambiente é que se desenvolveu o presente estudo, cujo objetivo é apresentar uma avaliação do risco ambiental de metais traço, através da análise dos metais nos sedimentos de mangue do estuário do Rio Tibiri, Ilha do Maranhão, utilizando valores guias da qualidade e o fracionamento biogeoquímico através da extração química sequencial.

REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Sedimento

O termo sedimento é proveniente do latim, *sedis*, que significa deposição, assento (TEIXEIRA et al.,2009). Sua origem e formação se dá pelo resultado dos fragmentos de rochas e solos desagregados pelo processo de intemperismo e erosão. A sua composição é feita basicamente por: água intersticial (aquela que preenche os espaços entre as partículas); Material inorgânico (rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes de erosão natural da crosta terrestre; Materiais orgânicos (que ocupam um pequeno volume), mas importantes para a sorção e biodisponibilidade de diversos contaminantes. O sedimento que se origina do solo, traz em sua estrutura três fases: a sólida, formada por minerais e matéria orgânica; a líquida, solução do solo e a gasosa, formada pelo ar do solo (BASÍLIO et al, 2005). A composição mineral dos solos é feita de mistura de óxidos de ferro, aluminossilicatos, grãos de quartzo ou argilominerais combinados com matéria orgânica onde se depositam muitos elementos traço e compostos orgânicos, disponíveis de diversas maneiras através dos contatos naturais com os cursos d'água (POLETO, 2007).

Com relação aos sedimentos de corpos aquáticos verifica-se a predominância de minerais de origem autóctone, por exemplo, a apatita, devido à composição mineralógica dos solos ser a mesma da sua respectiva bacia de drenagem, (BASÍLIO et al, 2005).

É importante salientar que mais de 99% das substâncias que atingem o sistema aquático são estocadas no compartimento sedimentar (PEREIRA, 2007). Desta forma, monitoramento ambiental utilizando a matriz sedimento tem significativa importância, não só devido a sua capacidade em reter e acumular elementos traço, mas também, por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que tal compartimento pode liberar espécies contaminantes (COTTA, REZENDE, PIOVANI, 2003).

Dentro dessa perspectiva, várias pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de avaliar o nível de contaminação por elementos traço nos ecossistemas hídricos, mais precisamente em sedimentos de rios e estuários. Como exemplo pode-se citar a pesquisa de Cotta, et. al. (2003) que avaliaram o teor de metais em

sedimento do Rio Betari, localizado no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo – Brasil. Nesse estudo, os pesquisadores chegaram a conclusão que vários pontos do rio continha elevado nível de contaminação principalmente por Pb, Zn e Cu, causado pela presença de dejetos de mineração pela predominância de minas desativadas e abandonadas ao longo do Rio Betari. No estudo da distribuição e fracionamento de metais traço nos sedimentos dos rios Anil e Bacanga, São Luís - MA, onde em comparação aos valores guias de qualidade de sedimentos aplicados, Cr e Pb ao longo do rio Bacanga apresentaram concentrações cujos valores estão entre TEL E PEL, ou seja, associados a efeitos adversos à biota; verificando o contrário em relação ao Rio Anil, apresentando os metais menos disponíveis para o meio ambiente, uma vez que estes encontram-se mais fortemente associados a estrutura cristalina dos minerais (CORRÊA, 2012)

2.2 Manguezal

O manguezal é um ecossistema costeiro sujeito ao regime de marés, que se desenvolve em áreas abrigadas como estuários, baías e lagunas (CALEGARIO,2012; TOMLINSON, 1986). Apresenta-se como uma cobertura vegetal de grande poder de regeneração, ocupando áreas significativas da costa, ocorrendo normalmente em ambientes salinos e salobros, que acompanham os cursos dos rios, instalando-se nas áreas que sofrem influencia das marés. Com efeito, as margens dos rios são acompanhadas por diversos tipos de vegetações com predominância do manguezal que é um ecossistema costeiro dominado por uma vegetação de mangue.

Esse ecossistema apresenta como características: solo formado por uma lama de coloração cinza-escura a preta, rica em sulfeto de hidrogênio, o que causa odor característico de enxofre, principalmente nos manguezais degradados e poluídos (NETO, 2007).

O manguezal possui grande importância ambiental por ser:

- Rico em biodiversidade;
- Por proteger a linha de costa contra enchentes;
- Por serem sistemas abertos com troca de energia entre estuários, rios e marés;

- Por possuírem sedimento de coloração escura é uma importante fonte de nutrientes e também, importante fonte de alimentação para a população humana.
- Por reterem poluentes atuando como filtros naturais

No planeta, o ecossistema manguezal está presente em países de clima tropical e subtropical (COSTA et al., 2006). No caso do Brasil, o manguezal está distribuído desde o Estado do Amapá até Santa Catarina, estando em maior parcela nos estados do Amapá, Pará e Maranhão (COSTA et al., 2006).

No Maranhão, a área de mangue chega a 40% em relação ao manguezal brasileiro, com predomínio dos mangues vermelho (*Rhizophora Mangle*) e seriba (*Avicennia Schaueriana*) (DA SILVA, 2001), como o que acontece, por exemplo, como o manguezal do estuário do Rio Tibiri, localizado na Ilha do Maranhão.

As áreas de manguezal são de extrema importância para a população humana, uma vez que delas provém boa parte das proteínas (mariscos e peixes), tão essenciais para sua subsistência (ONOFRE, 2007). Daí a preservação do mangue é essencial, e foi proposta pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, de acordo com a Resolução nº04/85, que diz: “o manguezal é constituído de vegetação de preservação permanente, sendo também uma reserva ecológica” (NETO, 2007).

2.3 Metais traço

A crosta terrestre é formada por minerais que são fontes primárias de elementos traço para o ambiente, que ocorrem como constituintes de minerais primários nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Os elementos que constituem os minerais da crosta terrestre são, em quase sua totalidade, formados pelos O, Si, e P. Os demais elementos, pela sua pequena participação, são considerados traços (DE OLIVEIRA, 2011).

O termo metal traço é utilizado para caracterizar metais encontrados em baixas concentrações, com teor abaixo de parte por milhão em massa, ou menor, em substratos específicos como: solo, planta, água subterrânea e sedimento.

Estes metais traço, por exemplo, o Cu, Zn e o Cr são essenciais ao correto metabolismo dos seres vivos (BARAN, 1997), enquanto outros não possuem função vital conhecida, como é o caso do Pb e Hg. Independente da sua importância nutricional, estes metais, quando atingem determinadas concentrações, podem gerar efeitos adversos à biota (PEREIRA, 2007). Outro aspecto ambiental importante associado aos metais é que, diferente dos poluentes orgânicos, os metais não podem sofrer degradação, portanto, persistem no meio ambiente onde podem sofrer bioacumulação, e no caso do Hg, biomagnificação. Podem se acumular nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

Atividades antropogênicas são responsáveis pelo aumento da concentração de metais em inúmeros ecossistemas ao redor do planeta. Essas fontes antropogênicas podem ser pontuais, como os efluentes urbano-industriais, ou difusas, oriundas da drenagem urbana ou agrícola (MELO et al., 2012). Na tabela 1 fica evidenciado a presença de elementos traço em atividades antrópicas, que através dos dejetos urbano-industriais são lançados no meio ambiente e chegam até os cursos hídricos.

Tabela 1: Fontes de elementos traço: descargas dos dejetos urbano-industriais

Fontes	Elemento traço
Efluentes urbanos	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn e Ni
Queima de combustíveis fósseis	Cu, Ni e Pb
Indústria de ferro e aço	Cr, Ni e Zn
Depósitos de rejeitos	Zn e Pb
Fertilizantes	Cu, Fe, Ni e Zn

(adaptado, RIBEIRO et. al., 2008)

As principais fontes antropogênicas de metais traço que se somam as naturais têm sido relacionadas principalmente aos efluentes urbanos ricos em Cr, Cu, Pb, Zn e Ni (FORSTNER, 1983). Os contaminantes inorgânicos têm ganhado uma visibilidade maior com o estudo da contaminação por metais traço, tendo em vista a toxicidade desses elementos (HERNANDO; HORN, 2011)

As características gerais dos metais estudados neste trabalho são apresentadas abaixo:

Cd: o cádmio é considerado um elemento altamente tóxico (BERNARD; LAUWERYS,1984). Pode ser adicionado ao sedimento e solo por meio de resíduos de pneus, óleos, deposição de lixo urbano, lodo de esgoto e fertilizantes (DIAS, et al. 2001) .

Na água, compõe efluentes despejados por indústrias de perfumaria, cimento, cerâmica, refinarias de petróleo, reatores nucleares, têxteis, de clareamento de metais, plásticos, fabricação de carvão ativado e de produtos fotográficos (MARTIN et al., 1976; CORRÊA, 2012).

Ni: é usado na fabricação de ligas, tais como as usadas na cunhagem de moedas, na obtenção de aço inoxidável e em fios (VON SPERLING, 1995; CORRÊA, 2012). Sua presença no ambiente, como fonte de contaminações podem causar alterações dos processos metabólicos, problemas respiratórios e dermatites (COELHO, 1990; PEREIRA et al., 2007), irritação gastrointestinal e má formações congênitas. Em excesso pode ser carcinógeno ao homem.

Pb: sua presença no ambiente se torna perigosa na forma dissolvida, principalmente na forma iônica, pois assim, está disponível para ser assimilado pela biota aquática. (PEREIRA,2004) É tóxico mesmo em pequenas concentrações. Não é essencial ao metabolismo celular. Sua presença nas águas se dá pelo constante lançamento de efluentes industriais (FORSTNER, 1983), principalmente, resultado das atividades de refinarias de petróleo e de cerâmica.

Zn: tem importância na manutenção da vida, por tanto é um elemento essencial, pois, se liga firmemente a macromoléculas, particularmente a proteínas; além de fazer a ligação entre proteínas e DNA (MILAZZO, 2011).

Em altas concentrações torna-se tóxico, porém, em baixas concentrações é pouco nocivo para mamíferos e peixes. Em condições oxidantes e em pH ácido, é um dos metais traço mais solúveis e móveis, apresentando efeitos extremamente tóxicos para plantas. É um elemento de media mobilidade em solos e sedimentos CORRÊA, 2012). A mobilidade do zinco é fortemente influenciada pelo pH e pela presença de matéria orgânica (MCBRIDE, 1994;CORRÊA, 2012).

Cu: possui alta capacidade de bioacumular em determinados tecidos vivos. Além disso, pode desestruturar algumas proteínas enzimáticas essenciais ao ser vivo (BARAN, 1997). Por ser essencial, é responsável pela transferência de elétrons

numa das etapas da cadeia respiratória, um micronutriente essencial, necessário para o crescimento dos organismos aquáticos.

Em sedimentos, o cobre liga-se primariamente à matéria orgânica, e sua disponibilidade é influenciada pela presença de sulfetos, o qual é um fator fundamental no controle de toxicidade de diversos metais (PADIAL, 2008).

Cr: o cromo é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas (CORRÊA, 2012), é um elemento geralmente abundante na crosta terrestre. Destaca-se entre os efeitos tóxicos dos metais pela capacidade de romper a integridade da membrana celular, acarretando falência de órgãos. Quando no meio ambiente a sua mobilidade esta relacionada ao seu estado de oxidação. Os óxidos de manganês podem favorecer a oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} , enquanto que a matéria orgânica e/ou pH ácido podem provocar a redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} . A espécie Cr^{6+} apresenta alta mobilidade devido a sua maior solubilidade (BARTLETT, 1979; MATOS, et.al., 2008; CASTILHOS et. al., 2001; CORRÊA, 2012).

2.4 Qualidade do Sedimento

Nos sedimentos a concentração de metais traço pode variar de acordo com a razão de deposição dos metais, razão de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e a presença e ausência de matéria orgânica e espécies complexantes (JESUS et al., 2004).

Os metais traço Pb, Cu, Zn, Ni e Cr quando em excesso no sedimento podem afetar a saúde da biota aquática e da vida selvagem, além de poder afetar o ser humano principalmente através da dieta baseada nessa fauna. A toxicidade desses metais está diretamente relacionada com a biodisponibilidade dos mesmos para os organismos bentônicos e para coluna d'água. Essa biodisponibilidade varia em função das condições físicas e químicas do meio.

Uma avaliação do impacto dos metais na biota aquática não é uma tarefa simples e diferentes abordagens podem ser utilizadas (PADIAL, 2008). Uma delas utiliza a determinação da concentração total dos metais disponíveis nos sedimentos para estimar o grau de risco à vida aquática. Nessa direção, a fração móvel dos metais é determinada através da digestão (água-régia, ácido nítrico, etc.), permanecendo a fração do metal que constitui a matriz cristalina dos minerais, cuja

análise faz uso de uma digestão com HF (CCME, 2012). A concentração de metal obtida pela digestão é chamada de concentração pseudototal.

Com base na concentração pseudototal é possível utilizar critérios e valores-guias para uma avaliação preliminar do risco à vida aquática. Um desses critérios foi desenvolvido pela *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), o qual é expresso pelo TEL (*Threshold effect level*) e PEL (*Probable effect level*) (CCME, 1995). Na tabela 2 pode-se, observar os valores de TEL e PEL para os diferentes metais encontrados em sedimentos.

Tabela 2. Valores de qualidade em sedimentos de marinhos: TEL e PEL

METAL	TEL (mgkg⁻¹)	PEL (mgkg⁻¹)
Cd	0,6	3,5
Pb	35	91,3
Cu	35,7	197
Cr	37,3	90
Ní	18	36
Zn	123	315

Fonte: (HORTELLANI; SARKIS, 2008)

Outro critério também utilizado por pesquisadores é o critério americano (Tabela 3), o qual define a qualidade do sedimento, através de estudos focando dados químicos e biológicos. Nesse estudo utilizaram-se dois critérios referenciais: a) ERL (*Effects range low*) que indica o limite de concentração abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos, ou seja, a concentração do metal está abaixo do qual os efeitos sobre a vida aquática são raramente observados; e, b) ERM (*Effects range medium*) indicando que os sedimentos provavelmente são tóxicos quando algum elemento metálico ultrapassa esse valor, ou seja, a concentração acima do qual os efeitos sobre a vida aquática são provavelmente observados (LONG; MACDONALD, 1998).

Tabela 3: Valores guias americanos para qualidade de sedimentos: ERL /ERM

ELEMENTO	ERL (mgkg⁻¹)	ERM (mgkg⁻¹)
Cd	1,2	9,6
Pb	46,7	218,0
Cu	70	390
Cr	81,0	370,0
Ni	20,9	51,6
Zn	150,0	410,0

Fonte: (PEREIRA et al., 2007)

A faixa maior que ERL e menor que ERM indica que os sedimentos possivelmente são tóxicos. Tais limites ERL e ERM foram adotados pelo CONAMA 344/04.

Em outra abordagem utiliza-se para avaliar a fração de metais que podem ser mobilizados para água intersticial do sedimento e atingir a biota aquática, o método baseado nos sulfetos ácidos voláteis (SVA). Essa técnica se baseia no princípio de que os sulfetos em ambientes anóxidos são a principal fase controladora dos metais no sedimento. Os sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) podem ser definidos como a porção sulfídrica mais mobilizada do sedimento, predominantemente constituída por sulfetos de ferro, como a mackinawita e greigita, capazes de complexar metais de interesse ambiental como cobre, zinco, níquel, chumbo e cádmio (FAGNANI et al., 2011).

O ferro é abundante em ambientes aquáticos e mais solúvel que os metais traços (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn). Em função disso, estes elementos traço deslocam o ferro formando os respectivos sulfetos insolúveis. Logo, os demais metais, sendo mais insolúveis, deslocam o ferro e permanecem imobilizados como sulfetos metálicos. Assim, o SVA representa especialmente o estoque de monossulfetos instáveis de ferro que é extraído com uma solução diluída de HCl a frio.

Logo, enquanto houver sulfetos instáveis de ferro os metais traço (que deslocam o ferro para formarem sulfetos) permanecerão imobilizados. A presença de SVA no sedimento fornece mecanismo para reter na fase sólida os metais presentes na água intersticial, reduzindo a solubilidade e, portanto, o potencial de biodisponibilidade. Estudos experimentais revelam que efeitos adversos ou impactos nos organismos expostos não são verificados quando os sedimentos satisfazem essa condição (ONOFRE, et al, 2007; NIZOLI; SILVA, 2009).

Um método alternativo ao AVS para se avaliar a mobilidade dos metais faz uso da extração química sequencial. A extração química sequencial classifica os metais em diferentes frações segundo técnicas de extrações específicas. Diferentes métodos têm sido utilizados na literatura, dentre eles, o de Tessier et. al. (1979) e o da *Community Bureau of Reference* (BCR) (RAURET et al., 2001). Em cada extração são utilizados os extratores específicos, os quais são reagentes químicos, utilizados para dissolver determinadas frações geoquímicas. Na extração sequencial, os extratores se sucedem em condições cada vez mais drásticas e de natureza diferente da anterior.

De acordo com o protocolo da BCR, as frações podem ser operacionalmente definidas como: a) Trocável/ácido solúvel; b) redutível e; c) oxidável. Uma quarta etapa pode ser acrescentado ao protocolo, ou seja, o resíduo das etapas anteriores sofre ataque com água régia e é identificado como fração residual (PEREIRA et. al., 2007). Alternativamente, a extração simples com ácido clorídrico diluído a frio tem sido proposta como adequado para prever a toxicidade de metais em sedimentos (SNAPE et. al., 2004). Esses diferentes métodos de extração de metais podem ser comparados e utilizados para avaliar o impacto dos metais traço nos sedimentos.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar o comportamento dos metais traço nos sedimentos de mangue do estuário do Rio Tibiri, Ilha do Maranhão.

3.2 Objetivos Específicos:

- Determinar a concentração dos elementos traço (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn) no sedimento do estuário do Rio Tibiri, Ilha do Maranhão;
- Determinar as frações dos metais nos diferentes extratos geoquímicos dos sedimentos;
- Avaliar a mobilidade de metais em sedimentos;
- Avaliar o risco ambiental dos metais nos sedimentos considerando a proteção à vida aquática.

PARTE EXPERIMENTAL

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Controle de qualidade

Para realização do presente estudo foram utilizados procedimentos de controle de qualidade descritos a seguir:

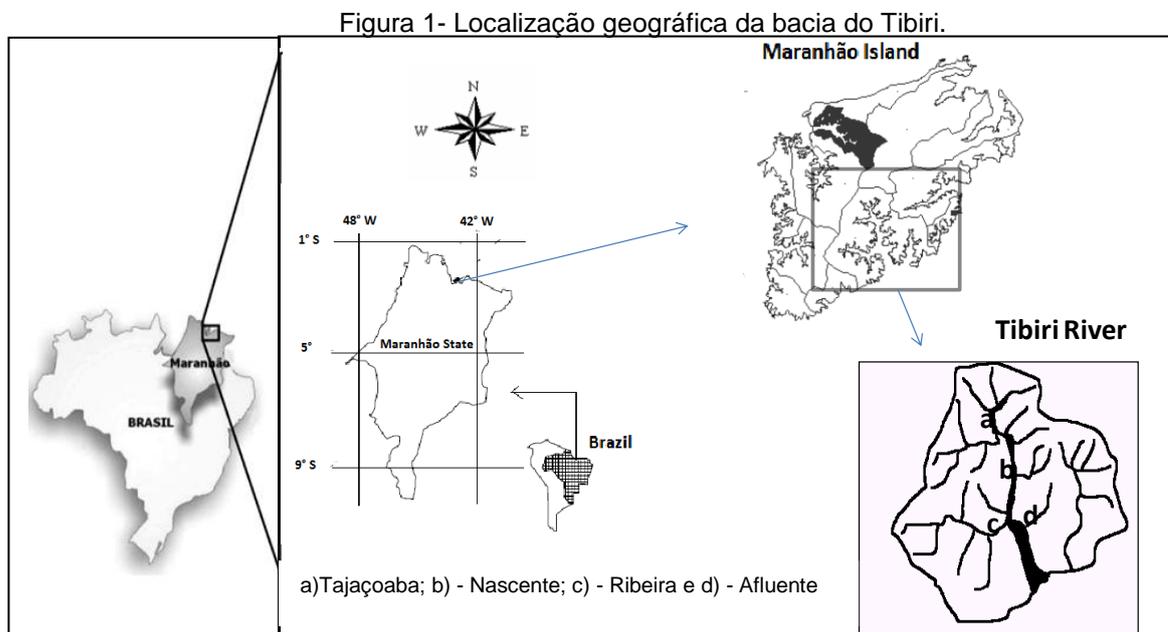
Toda a vidraria foi descontaminada utilizando-se um banho de HNO₃ a 30% por um período de 72 horas e subsequentemente lavada com água ultrapura (Milli-Q). Todos os reagentes foram de grau analítico (Merck) e as soluções dos metais foram da marca SpecSol com certificados de origem. A análise foi realizada por espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICPOES), em um equipamento modelo Varian 720ES do Laboratório de solos da UEMA (Universidade Estadual do Maranhão). As linhas de detecção utilizadas foram: Cd ($\lambda = 214,4$ nm), Cr ($\lambda = 283,5$ nm), Cu ($\lambda = 324,7$ nm), Ni ($\lambda = 231,6$ nm), Cu ($\lambda = 324,7$ nm), Pb ($\lambda = 220,3$ nm), e Zn ($\lambda = 213,8$ nm).

Os coeficientes de correlação para as curvas padrão foram maiores do que $r^2 = 0,998$. As faixas de calibração variaram de 0,01 a 10 mg L⁻¹ e os valores do desvio padrão relativo oscilou entre 4,4 e 12%, o que pode ser considerado razoável para esta faixa de concentração. As etapas de extração em cada lote foram acompanhados por um branco (todos os reagentes, exceto os sedimentos). A precisão da extração foi avaliada através de medições em triplicata, para cada etapa de extração, incluindo todas as amostras de sedimento. O material de referência certificado (BCR 701) foi usado para validar etapas de extração.

4.2 Área de estudo

A bacia do Rio Tibiri localiza-se no Estado do Maranhão, Brasil, situa-se na parte sudeste da ilha do Maranhão, entre as coordenadas de 02°35' e 02°43' de latitude sul e 44°10' e 44°18' de longitude oeste de Greenwich (DA SILVA, 2001)

Limita-se a leste com a bacia do Rio Tijupá e a bacia do Rio Jeniparana, a oeste com o Distrito Industrial de São Luís (figura 1), ao norte com o aeroporto Marechal Cunha Machado e o Parque de Exposição Agropecuária, e ao sul com a baía de São José, onde deságua (DA SILVA, 2001).



Essa bacia é drenada por vários canais, sofrendo incursão da maré, e devido a isso possui considerável teor de salinidade (DA SILVA, 2001). Algumas de suas nascentes se situam na ocupação de Santa Bárbara, nas imediações da área do aeroporto (IMESC, 2011).

No interior da bacia hidrográfica do Rio Tibiri encontra-se o Distrito Industrial de São Luís que possui muitas indústrias e um aterro semisanitário da Ribeira, que recebe todo o lixo urbano da capital São Luis. Da área da bacia que é de aproximadamente 114 km², 52,88 de perímetro e 16,04 km de extensão de seu canal principal (IMESC, 2011). Outro agravante é que no entorno da bacia existem bairros com população estimada de 47.938 pessoas - dado coletado em 2011 (IMESC, 2011).

4.3 Amostragem

Ao longo do leito do Rio Tibiri, as amostras foram coletadas nos seguintes pontos: a) Tajaçoaba; b) Nascente; c) Ribeira e d) Afluente. Os pontos Tajaçoaba e Ribeira receberam esta denominação pela proximidade com o bairro Tajaçoaba e o aterro semissanitário da Ribeira, respectivamente. Já o ponto b foi denominado como nascente, pela proximidade a uma das nascentes do Rio. E por fim, o ponto d ou afluente, um curso de água que se lança no canal principal de um rio.

As coletas das amostras de sedimento nos pontos Nascente, Afluente, Ribeira e Tajaçoaba aconteceram nos dias 24/08/2011 e 02/09/2011 utilizando-se a draga de Ekman como amostrador. Depois de coletadas, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos de polietileno (Figura 2), para evitar contaminação e levadas ao laboratório de análises do Instituto Federal do Maranhão - IFMA, onde foram refrigeradas em freezer a - 4°C.

Figura 2 - Amostra de sedimento bruto do Rio Tibiri



Posteriormente as amostras foram secas em temperatura ambiente e desagregadas em almofariz de ágata, para posterior estudo de fracionamento. A outra parte do sedimento passou por uma peneira de nylon (63 μm) para obtenção da fração fina do sedimento (Figura 3).

Figura 3 - Fração fina da amostra de sedimento do Rio Tibiri



Além dos metais, os sedimentos do Rio Tibiri foram caracterizados utilizando os seguintes parâmetros: granulometria, pH, capacidade de troca catiônica (CTC) e matéria orgânica (MO).

4.4 Variáveis físico-químicas

As variáveis físico-químicas são de fundamental importância para avaliar o comportamento dos metais nos sedimentos. Entre elas destacam-se:

4.4.1 Análise granulométrica

A determinação granulométrica dos sedimentos do Rio Tibiri baseou-se na metodologia do Instituto Agrônomo de Campinas, descrito no boletim técnico 106 (EMBRAPA, 1999).

A análise foi realizada no laboratório de solos da Universidade Estadual do Maranhão – UEMA, onde utilizou-se o método da pipetagem, uma vez que através desse processo é possível obter-se a separação das frações areia, silte e argila.

4.4.2 Determinação do pH

Na determinação do pH do sedimento usou-se uma mistura de 10 g de sedimento, 25 mL de CaCl_2 , na concentração $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Ficando a mesma em repouso por 30 min. O efeito flocculante do cálcio acelerou a decantação das partículas. Em seguida, a mistura foi agitada por 15 min. e posteriormente colocada em repouso para decantar para que se obtivesse um sobrenadante límpido (CAMARGO et al, 2009). A leitura foi realizada em medidor de pH modelo HI 8424.

4.4.3 Capacidade de troca catiônica efetiva (CTC efetiva)

A capacidade de troca catiônica efetiva descrita por Cotta et al. (2003) é determinada pela soma dos cátions metálicos totais trocáveis (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+) + acidez trocável (H^+ + Al^{3+})

Para determinação dos cátions metálicos totais trocáveis foram pesados 2,5g de amostra, adicionando-se 25 mL de CH_3COOH $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. A suspensão foi agitada por 1h e, então foi determinado o pH, assim como o pH da solução CH_3COOH . Pela equação, a seguir, determinaram-se os cátions metálicos totais trocáveis em que: $\text{pH}_1 = \text{pH}$ da suspensão; $\text{pH}_2 = \text{pH}$ da solução de CH_3COOH

$$\text{Cátions metálicos totais (cmolc/kg)} = [\text{pH}_1 - \text{pH}_2] \times 22 \quad (1)$$

Para determinação da acidez trocável foram colocados 5,00g de cada amostra em erlenmeyer de 125,00 mL e adicionados 50,00 mL de KCl $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Agitou-se a mistura manualmente algumas vezes, deixou-se em repouso por 30min e filtrou-se em papel filtro, adicionando-se duas porções de 10,0mL de KCl $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Adicionando-se ao filtrado 6 gotas de fenolftaleína a 0,10% (m/v) e titulou-se com NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Pela equação a seguir determinou-se a acidez trocável, onde V = volume (em mL) de NaOH gasto na titulação; C = concentração (em mol.L^{-1}) da solução de NaOH ; m = massa (g) da amostra.

$$\text{Acidez trocável (cmolc/kg)} = (V \times C \times 100) / m \quad (2)$$

4.4.4 Matéria Orgânica

A determinação da matéria orgânica foi realizada mediante o método de Walkley-Black, modificado (JACKSON, 1982), onde se procedeu da seguinte forma: pesou-se 1 g de sedimento, transferindo-o em seguida para um erlenmeyer onde foi adicionado 10 mL de dicromato de potássio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, além de 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixando-se essa mistura em repouso por 30 min. Adicionou-se cerca de 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico concentrado e oito gotas de difenilamina 1 %. A solução restante foi titulada com sulfato ferroso amoniacal $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, até a viragem de azul para verde (SILVA, 1999).

4.4.5 Extração Sequencial

Os métodos de extrações sequenciais visam a associação de metais com as frações trocáveis, carbonato, redutível, oxidável e residual, e o uso de correlações estatísticas de teores totais corrigidos através de balanços estequiométrico mineralógicos (JESUS et al, 2004).

O procedimento de extração química sequencial seguiu o protocolo adotado pelos *European Community Bureau Reference* atual *Standards Measurements and Testing Programme* (SMT-BCR) da Comissão Europeia (ROESER et al, 2005) para avaliar da mobilidade de sedimentos utilizado neste estudo (Tabela 4). A concentração total de metal em sedimentos (sem peneirar) foi determinada através da digestão com água régia (HCl/HNO₃; 3:1) (PEREIRA et al, 2007), denominado concentração pseudototal.

Tabela 4 – Processo de extração sequencial química de metais em sedimentos

Fração	Descrição	Reagentes	Vol. (mL)	T (°C)	Tempo de Extração
Fração 01 (Trocável)	Cátions trocáveis e carbonatos	0,11 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH	20	22±5	Agitação mecânica por 16 h (overnight)
Fração 02 (redutível)	Óxidos e hidróxidos de ferro e manganês	0,5 mol L ⁻¹ de NH ₂ OH.HCl; acidificado com HNO ₃ 2 mol L ⁻¹ (pH 2)	20	22±5	Agitação mecânica por 16 h (overnight)
Fração 03 (oxidável)	Matéria orgânica e sulfetos	8,8 mol L ⁻¹ H ₂ O ₂ ;	10	22±5	Digestão 1 h agitação ocasional
			10	85±5	Digestão 1 h
		1 mol L ⁻¹ de CH ₃ COONH ₄ (pH 2)	20	22±5	Digestão 1 h agitação ocasional
Fração 04 (residual)	Materiais silicatados	Água Régia HCl/HNO ₃ (3:1)	10	22±5 85±5	Repouso 16 h Aquecimento 2 h, com agitação ocasional

Fonte: URE et al. (1991)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

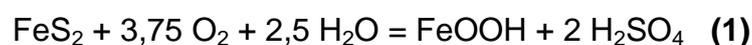
5.1 Propriedades físico-químicas dos sedimentos

Os principais fatores que controlam o estoque de metais em sedimentos, dizem respeito ao tamanho da partícula, pH, matéria orgânica e capacidade de troca catiônica, portanto, o conhecimento sobre eles em sedimentos é de fundamental importância. Essas propriedades são apresentadas na Tabela 5, onde é possível observar que os sedimentos consistem de silte (59 - 64%), argila (> 36%) e matéria orgânica (14.6 a 20%). Os valores de pH mantiveram-se alcalino, entorno de 7,9. De acordo com a Middelburg et al. (1996) , os sedimentos de mangue têm valores de pH variando 3,5 a 8,5, devido à sua limitada capacidade de tamponamento.

Tabela 5 - Características químicas e físicas dos sedimentos do rio Tibiri, Maranhão.

	NASCENTE	AFLUENTE	RIBEIRA	TAJAÇOABA
Silte / %	59,1	64,3	61,1	60, 2
Argila / %	40,2	36,2	38,4	40,1
CTC cmolc /kg	28,4	32,8	36,8	31,6
M.O / %	16,3	20,4	14,6	15,3
pH	7,9	7,9	7,8	7,8

Em sedimentos de mangue, diferentes processos alteram o pH. Por exemplo, a degradação da matéria orgânica, como consequência da respiração anaeróbica por bactérias do sedimento, tem duas funções: a) manter o potencial redox em sedimentos de manguezais baixos, e b) produzir ácidos orgânicos responsáveis pela diminuição do pH. Outro processo que afeta o pH deve-se à oxidação do sulfeto conforme equações 1 e 2 (MARCHAND et al, 2012). Esse processo pode ser observado mediante as seguintes reações:



Nas amostras de sedimento do estuário do Rio Tibiri estes processos não foram predominantes, uma vez que pH destes ficou na ordem de 7,9. Este pH é favorável para adsorção de metais e precipitação de carbonato, devido à ausência de competição de prótons.

A capacidade de adsorção de cátions metálicos pelo sedimento foi medida através da capacidade de troca catiônica (CTC), cujos valores variaram entre 28,4 e 36,8 cmolc/kg. Em sedimentos, a capacidade de adsorver cátions está relacionada principalmente à presença de silte, argila, matéria orgânica e óxidos de ferro e manganês. A CTC da matéria orgânica, por exemplo, encontra-se na faixa de 200 a 400 cmolc/kg. Nos sedimentos do Rio Tibiri os altos teores de silte, argila e matéria orgânica podem explicar a os elevados valores de CTC destas amostras.

5.2 Fracionamento de metais

Para validar o protocolo BCR usada no fracionamento dos metais em sedimentos foi utilizado o material certificado BCR 701 cujos resultados são apresentados na tabela 6. Os valores do desvio-padrão permaneceram em torno de 8 %, o que pode ser considerado bom para este nível de concentração.

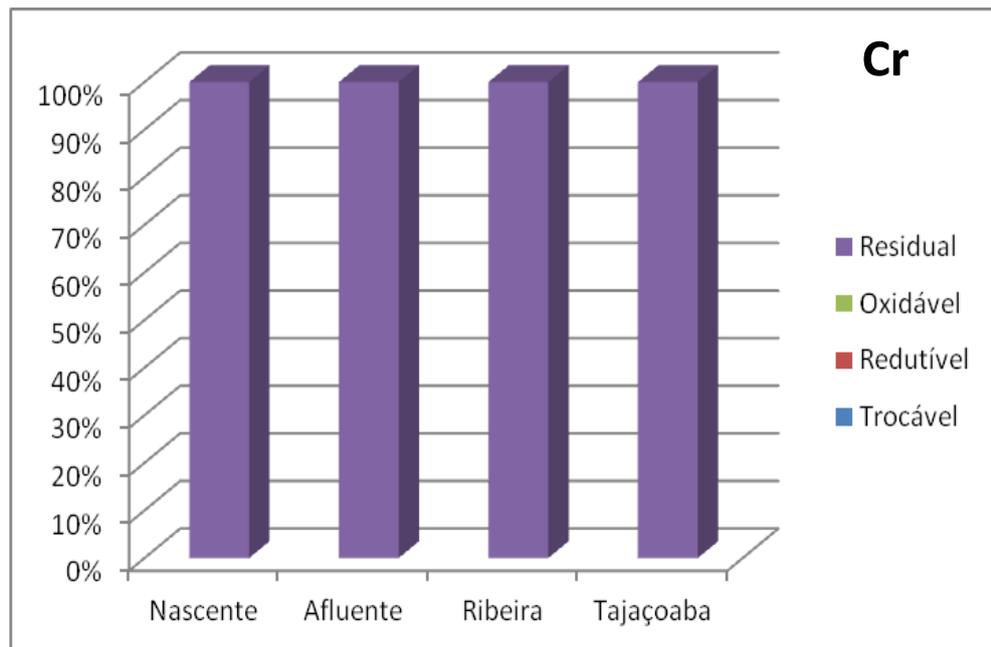
Tabela 6. Resultado da análise do material de referência BCR-701 (média \pm desvio-padrão, n = 3). Concentração em mg kg^{-1}

Metal		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Extração Sequencial							
Etapa 1	Analisado	9,54 \pm 0,8	1,96 \pm 0,08	46,8 \pm 1,9	13,7 \pm 0,7	3,82 \pm 0,22	225 \pm 10,9
	Certificado	7,3 \pm 0,4	2,26 \pm 0,16	49,3 \pm 1,7	15,4 \pm 0,9	3,18 \pm 0,21	205 \pm 6
Etapa 2	Analisado	4,03 \pm 0,21	47,1 \pm 2,8	153,8 \pm 10	24,7 \pm 2,2	142 \pm 17	98,0 \pm 6,01
	Certificado	3,77 \pm 0,28	45,7 \pm 2,0	124 \pm 3	26,6 \pm 1,3	126 \pm 3	114 \pm 5
Etapa 3	Analisado	0,26 \pm 0,02	159 \pm 14,6	6 3,5 \pm 3,25	19,1 \pm 1,15	8,23 \pm 0,87	43,0 \pm 3,35
	Certificado	0,27 \pm 0,06	143 \pm 7	55 \pm 4	15,3 \pm 0,9	9,3 \pm 2,0	46 \pm 4

O fracionamento permite identificar a distribuição dos metais nas fases sólidas do sedimento. A distribuição dos metais traço nas diferentes frações das amostras de sedimento de manguezal do Rio Tibiri é apresentada nas Figuras 4 a 8.

Observando a distribuição do Cr (Figura 4), observa-se que o mesmo é detectado apenas na fração residual dos 4 pontos da coleta, portanto, não apresenta mobilidade. Em ambientes aquáticos duas espécies de Cr são geralmente encontradas, Cr^{6+} e Cr^{3+} : a primeira é solúvel em água e altamente tóxico, enquanto o último é acessível solúvel e importante para os organismos vivos. A matéria orgânica, os sulfetos e o Fe^{2+} são capazes de reduzir o Cr^{6+} a Cr^{3+} , reduzindo a mobilidade e os riscos ambientais. Por sua vez, o óxido de manganês é conhecido pela sua capacidade para oxidar o Cr^{3+} , aumentando o risco ambiental. Neste trabalho, Cr não apresentou mobilidade, pertencente à fração residual (F4), o que significa que não têm capacidade para estar disponível na água intersticial e, conseqüentemente, atingiria a biota aquática.

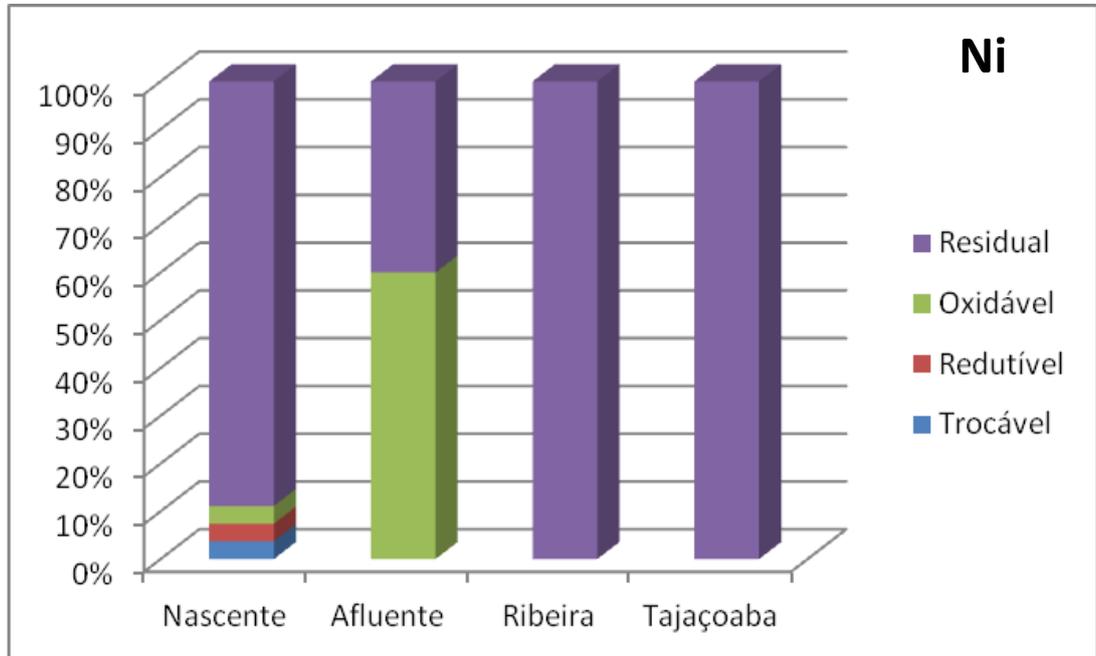
Figura 4 - Fracionamento do Cr nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri



Na Figura 5 é apresentado a distribuição e o fracionamento do Ni nas amostras de sedimento. Nos pontos de coleta Ribeira e Tajaçoaba, o comportamento do Ni foi igual ao do Cr, isto é, apenas a fração residual (F4), enquanto na Nascente e Afluente, pode-se observar a presença de outras frações. Corrêa (2012) estudando a distribuição e fracionamento de metais traço nos sedimentos dos rios Anil e Bacanga, São Luís – Ma, observou-se que entre os metais estudados o Cu foi o que mais apresentou associação com a fração oxidável – F3, com proporções de até 72,8% (figura 4). Este resultado indica a associação

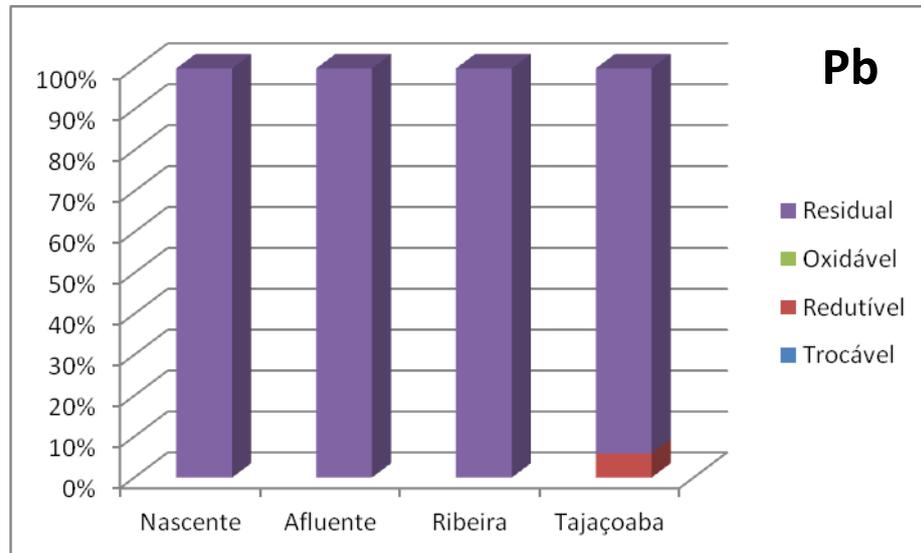
deste metal em função da sua afinidade pela matéria orgânica, que de acordo com Wasserman (2008), elementos como o Cu podem formar complexos com substâncias húmicas presentes nos sedimentos.

Figura 5 - Fracionamento do Ni nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri



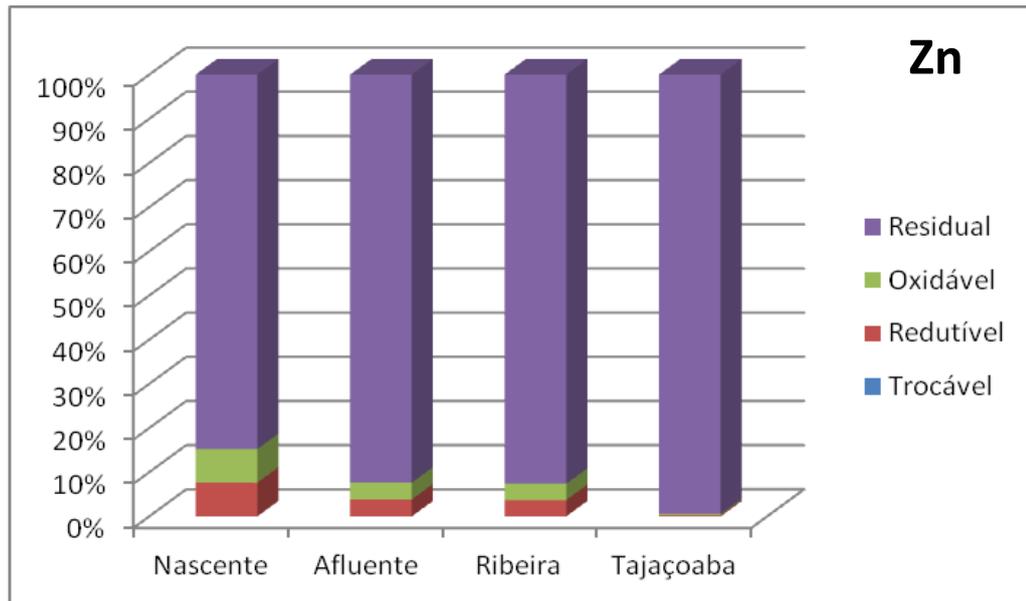
A ausência de mobilidade também ocorreu com Pb, exceto para Tajaçoaba, onde havia uma pequena fração redutível (F2), Pb (1,9%). As espécies mais importantes de Pb em ambiente natural é Pb^{2+} , que formam os óxidos e hidróxidos. Compostos de baixa solubilidade são formados com Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e PO_3^{2-} e ligantes orgânicos, tais como ácidos húmicos e fúlvicos. A formação de carbonato de chumbo insolúvel é mais favorável com um pH acima de 6. Apesar do fato de que estes compostos são comuns no meio ambiente, nesse estudo verificou-se que o Pb pertencia a fração residual (F4), o que indica a contaminação por Pb ser pouco expressiva.

Figura 6 - Fracionamento do Pb nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri



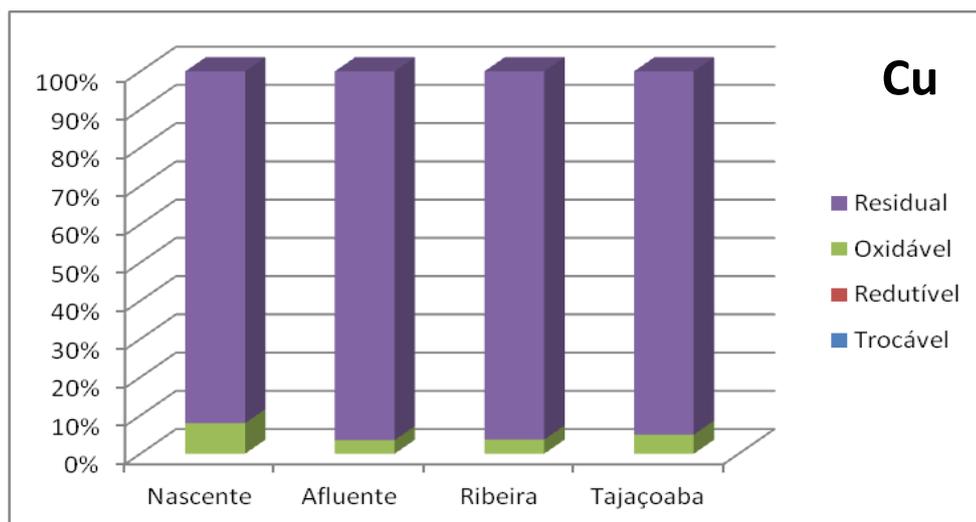
O Zn foi encontrado nas frações Redutível (F2), oxidável (F3) e residual (F4) nos pontos Nascente, Afluente e Ribeira. No ponto Tajaçoaba observa-se apenas Zn na fração residual (F4). É importante ressaltar que o Zn é extremamente tóxico para os organismos aquáticos microscópicos, no entanto, também é um elemento essencial para os organismos aquáticos e terrestres. Espécies solúveis de Zn estão prontamente disponíveis para a assimilação da biota. Portanto, as espécies de Zn associadas aos sedimentos e as partículas são muito importantes para a realização de avaliação ambiental.

Figura 7 - Fracionamento do Zn nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri



Em relação ao Cu, o mesmo teve comportamento similar ao Zn (Figura 8), apresentando-se pouco disponível tanto para a água quanto para os organismos bentônicos. Em todos os locais de amostragem, a concentração de Cu foi distribuída entre a fração oxidável (F3) e residual (F4). A presença de Cu associado à matéria orgânica é possível devido à elevada afinidade do metal com este substrato e a sua capacidade para formar complexos com substâncias húmicas presentes nos sedimentos (WASSERMAN E WASSERMAN, 2008;. MARCHAND et al, 2011).

Figura 8 - Fracionamento do Cu nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri



Alguns aspectos podem ser destacados do fracionamento dos metais. Primeiro, o Ni não aparece na fração trocável/ácido solúvel (F1), com exceção do ponto Nascente, apesar de que as amostras de sedimento apresentaram expressiva

CTC e as condições alcalinas para formar carbonatos. Segundo, na fração redutível (F2), formada por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (por exemplo, pirolusita e goetita), capaz de imobilizar metais por coprecipitação, adsorção e substituição isomórfica (MCCONCHIE; SAENGER, 2004; MARCHAND et al., 2012, apresenta, a seguinte ordem decrescente de mobilidade: Zn (6,8%)> Ni (2,2%)> Pb (1,9%). Uma possível explicação para baixa participação da fração redutível (F2) seria a prevalência de baixo potencial redox devido à presença de matéria orgânica em sedimentos de manguezal. Geralmente, as frações F1 e F2 são menores do que as frações de F3 e F4 no meio ambiente.

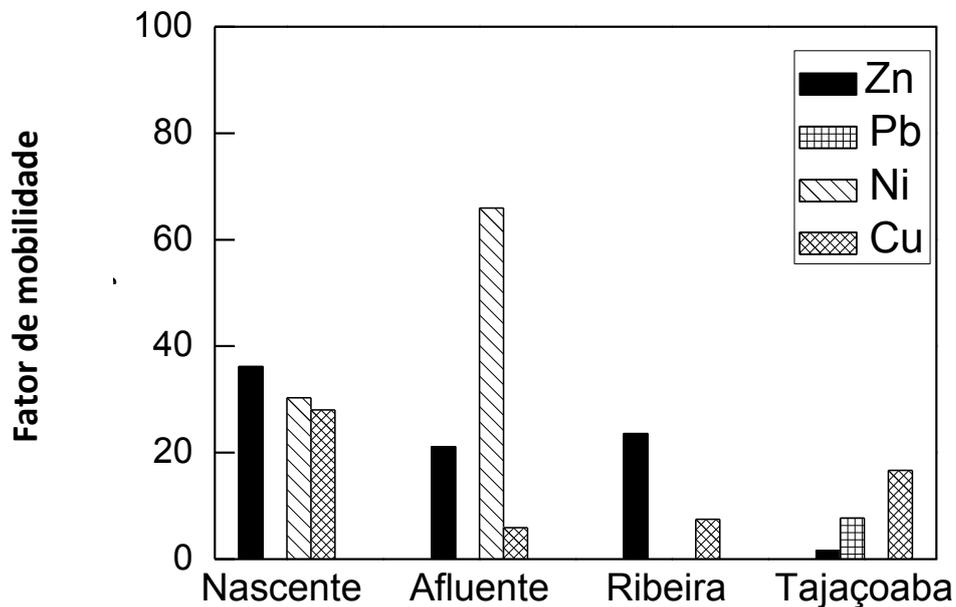
Por sua vez, os metais na fração oxidável (F3) apresentam-se na seguinte ordem decrescente de mobilidade: Cu (14,5%) > Ni (14,3%) > Zn (13,8%). Pode-se verificar que o Cr e Pb não mostraram presença detectável na fração oxidável (F3). Já o Zn e Ni apareceram na fração oxidável (F3), mas não em todos os sítios. Neste trabalho, o Ni e depois o Cu, apresentaram maior percentagem de concentração (13,3%) na fração oxidável (F3).

5.3 Mobilidade dos metais

Uma vez que as três primeiras frações tem capacidade potencial para liberação de metal no ambiente, a mobilidade dos metais pode ser calculada dividindo as frações mais lábeis (F1 + F2 + F3) pela soma de todas as frações (F1 + F2 + F3 + F4), expressa como uma porcentagem (DA SILVA, 2001; KEHRIG, et al, 2003; CHRASTNY et al, 2006; VENUGOPAI et al, 2009; KABALA; SINGH, 2012).

Os resultados destes cálculos estão apresentados na Figura 9, onde pode-se observar que o Pb mostrou mobilidade apenas no ponto Tajaçoaba (7,7), enquanto o Ni teve expressiva mobilidade na Nascente e Afluente, onde se destacou pela elevada percentagem (65,9%). O Zn e Cu foram os únicos metais que apresentaram mobilidade em todas as amostras de sedimento

Figura 9 - Mobilidade dos metais nas três primeiras frações (F1 + F2 + F3) dos sedimentos do Rio Tibiri.



Mediante os valores médios de mobilidade apresentados na Figura 9 pode-se observar que a ordem de mobilidade de metal decrescente é: Ni (24%) > Zn (20.6%) > Cu (14.5%) > Pb (1.9%) > Cr = Cd (abaixo limite de detecção). Os resultados revelam que a maior parte dos metais no sedimento de mangue pertencia à fração residual (F4). Metais provenientes de atividades antropogênicas se acumulam no sedimento e correspondem às concentrações encontradas nas três primeiras frações do protocolo BCR. Deste modo, os resultados de fracionamento indicam baixa mobilidade dos metais nos sedimentos de manguezal do estuário do Rio Tibiri.

5.4 Concentração de metais e toxicidade em sedimentos

A concentração pseudototal de metais traços nos sedimentos permite usar os valores guias de qualidade desenvolvida por agências ambientais. Na tabela 7 são apresentadas as concentrações pseudototais de metais traço nas amostras de sedimentos de manguezal do Rio Tibiri.

Tabela 7 - Concentração pseudototal de metais em amostras de sedimentos do Rio Tibiri.

Concentração de Metal / mg kg⁻¹				
Cd	< L.D*	< L.D*	< L.D*	< L.D*
Cr	11.1 ± 0.33	5.76 ± 0.45	12.2 ± 1.47	13.3 ± 0.40
Cu	16.2 ± 1.02	16.0 ± 0.57	15.1 ± 0.48	11.7 ± 0.58
Ni	9.72 ± 0.95	12.4 ± 1.24	6.27 ± 0.14	8.05 ± 0.41
Pb	9.40 ± 0.68	8.22 ± 0.72	9.59 ± 0.38	14.5 ± 0.42
Zn	19.5 ± 0.97	35.8 ± 0.35	22.1 ± 0.44	38 ± 4,1

* L.D.: Limite de Detecção

O elemento Cd não foi detectado nas amostras de sedimento. O valor basal de Cd corresponde a 0,25 mg kg⁻¹ (KOLJONEN, 1992), o que pode explicar valores não detectáveis deste metal nos sedimentos do Rio Tibiri, aliado à ausência de fontes antropogênicas.

O Zn apresentou concentrações mais elevadas especialmente no ponto Tajaçoaba (38 mg kg⁻¹). Fazendo uma comparação entre os critérios de qualidade TEL e PEL cujas concentrações são respectivamente de 124 e 271 mg kg⁻¹ observa-se que o Zn apresenta valor inferior a TEL para sedimento marinho. Quanto ao Pb, a concentração encontrada atingiu um valor máximo de 14,5 mg kg⁻¹ em sedimentos do Tajaçoaba, valor este que não representa risco para a vida aquática, considerando que TEL igual a 30,2 e PEL igual a 112 mg kg⁻¹

O Ni apresentou baixa concentração, variando de 6,3 até 12,4 mg kg⁻¹. Estes valores foram inferiores ao TEL, 15,9 mg kg⁻¹. As concentrações de Cr nos sedimentos, que estão no intervalo de 5,7-13 mg kg⁻¹, ficaram abaixo de TEL (52,3 mg kg⁻¹), como prescrito para ambientes marinhos. O Cu também apresentou valores baixos, entre 11,7-16,2 mg kg⁻¹, ficando abaixo do valor de TEL, que é de 18,7 mg kg⁻¹.

Com relação aos critérios ERL/ERM que têm limites de concentração superior a TEL/PEL, pode-se observar que enquanto que o Pb tem TEL de 30,2 mg kg⁻¹, ERL é 46,7 mg kg⁻¹. Logo, por estes valores serem mais permissivos, as concentrações de metais dos sedimentos de manguezal do Rio Tibiri permanecem todos na região onde raramente se observa efeito adverso à biota.

Na Tabela 7 são apresentadas as concentrações de metais em diferentes sistemas aquáticos do planeta, estuários e rios. Os dados da tabela 7 permite observar que os valores das concentrações dos metais encontrados nos sedimentos do Rio Tibiri são similares aos prescritos pela *The National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA, 2012), os quais representam valores basais das concentrações de metais em sedimentos.

Tabela 8 - Comparação dos valores de concentração em mg.Kg^{-1} Rio Tibiri com outros sistemas aquáticos, com atividades antrópicas.

	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Cr	
Baía de Guanabara	43	55	5.3	235	0.9	-	BORGES et al., 2007.
Baía de Todos os Santos	1- 25	0.8 -10	1- 19	4 - 37	-	-	ONOFRE et al., 2007.
Estuário de Santos - São Vicente	2 - 204	-	1.3-44	6 - 284	< 1.49	< 111	HORTELLANI et al., 2008.
Rio Poxim	4,8 - 27	4.3 - 52.5	2.6 - 26	6,6 - 127	-	5.3 - 27.3	GARCIA et al., 2009.
Valores basais (NOAA)	4 - 17	10 - 25	9.9	7 - 38	0.1- 0.3	7-13	NOAA, 2012
Rio Bacanga	58-101	< 10	3 -39	27-125	0.2- 17	45 - 90	CORRÊA, 2012.
Rio Tibiri	8.2-14.2	11- 6	6.3-12.4	22-60	< 2	5.8 -13.3	ESTE TRABALHO

Ao se fazer uma comparação entre o estudo realizado com o Rio Tibiri e outro feito com o Rio Bacanga, ambos localizados na Ilha do Maranhão, verificou-se que o Rio Tibiri apresentou concentrações de metais menores em relação ao Bacanga.

Especificamente para o Cr, o mesmo apresentou valores variando de 45 a 90 mg kg^{-1} em sedimentos do Bacanga, enquanto os do Rio Tibiri apresentaram valores 5,7-13,3 mg kg^{-1} . Estas comparações corroboram na direção de que os sedimentos do Rio Tibiri apresentam inexpressivo aporte de metais de fontes antropogênicas em seus sedimentos.

CONCLUSÃO

6 CONCLUSÃO

As concentrações pseudototais de metais em sedimentos de manguezal do Rio Tibiri, segundo os valores guias da qualidade de sedimentos, indicam a faixa onde efeitos adversos à vida aquática raramente são observados. Por sua vez, a ordem desta mobilidade (considerando a soma das três primeiras frações mais móvel) foi a seguinte: Ni (24%) > Zn (20,6%) > Cu (14,5%) > Pb (1,9%) > Cd = Cr (não detectado). Maiores percentuais de metal foram encontrados na fração residual (F4), variando de 76 a 100%, o que sugere impacto ambiental pouco expressiva de atividades humanas, especialmente a respeito de Cd e Cr, que estavam presentes somente fração residual. Depois da fração residual (F4), a fração oxidável (F3) foi a mais expressivo, cujos elementos se distribuem na seguinte ordem: Cu (14,5%) > Ni (14,3%) > Zn (13,8%).

As concentrações pseudototais de metais em sedimentos de manguezal do Rio Tibiri, segundo os valores guias da qualidade de sedimentos, indicam a faixa onde efeitos adversos à vida aquática raramente são observados. Por sua vez, a ordem de mobilidade dos metais foi a seguinte: Ni (24%) > Zn (20,6%) > Cu (14,5%) > Pb (1,9%) > Cd = Cr (não detectado). Maiores percentuais de metal foram encontrados na fração residual (F4), variando de 76 a 100%, o que sugere impacto ambiental pouco expressiva de atividades humanas, especialmente para os metais Cd e Cr, presentes somente fração residual. Depois da fração residual (F4), a fração oxidável (F3) foi a mais expressivo, cujos elementos se distribuem na seguinte ordem: Cu (14,5%) > Ni (14,3%) > Zn (13,8%).

A baixa concentração de metais associado à baixa mobilidade dos mesmos indicam que os sedimentos do Rio Tibiri não foram afetados por fontes expressivas de contaminação por metais. Logo, os metais estudados neste trabalho representam raro risco de efeitos adversos à biota aquática deste estuário.

PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestão de linhas de investigação futura, sugere-se os seguintes tópicos:

- a) Difração de raios x para caracterização mineralógica do sedimento;
- b) Fluorescência de raios x para determinação de óxidos;
- c) Avaliação do potencial redox na distribuição dos metais (perfil de profundidade)

REFERÊNCIAS

BACON JR, Davidson. C. M Is there a future for sequential chemical extraction. **Analyst**. n. 133, p. 25-46, 2008.

BAGGIO, H.; HORN, H.A. **Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais pesados em sedimento de corrente no rio do Formoso**, Município de Buritizeiro –MG.Geonomos. 2008. p. 91-98

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Bookman, 2002.

BARAN, E.J. Selenio: la importancia de un elemento traza esencial. **Ciencia y Investigación**. v. 50, p. 39-43, 1997.

BARTLETT, R. J.; JAMES, B. R. Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. **Journal of Environmental Quality**, v. 8, n.1, p. 31-35, 1979

BASÍLIO, M. S., CURTI, F.; DE LENA, J. C.; JUNIOR, H.A.N.; ROESER, H.M.P. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradora de ferro. **Química Nova**, Niterói-RJ, v. 28, n. 5, p.822-828, 2005.

BERNARD,A; LAUWERYS.R. **Cadmium in human population**. Experientia, Brasil, v.40, n.2,p.143-152,1984.

BEVILOCQUA, J. E. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**. Niterói-RJ, v. 32, n.1, p.26-33, 2009.

BORGES, A.C.; DIAS et al. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). **Química Nova**, Niterói, RJ, v. 30, n. 1, p. 66-69, 2007.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA**, nº 344, 25 de março de 2004.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análises químicas, metrológicas e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas. Instituto Agrônomo, 2009. 77p. (Boletim técnico, 106, Ed revista atualizada).

CALEGARIO, G. Aspectos estruturais da vegetação do manguezal do estuário do rio São João, RJ. 2012. **Dissertação** – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2012.

CASTILHOS, D. D.; et. al. Adição de cromo hexavalente no crescimento, nodulação e absorção de nutrientes em soja. **Ciência Rural**, 31, 6, 969-972, 2000.

CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment (2012). Disponível em: <<http://cegg-rcqe.ccme.ca>>. Acesso em: 10 de março de 2013.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1995

CHRASTNY, V.; KOMAREK, M.; TLUSTO, P.; SVEHLA, J. Effects of flooding on lead and cadmium speciation in sediments from a drinking water reservoir. **Environ Monit Assess** 118: 113-123. 2006

COELHO, L. F. S. Química analítica quantitativa. Pelotas: Escola Técnica Federal de Pelotas, 1990. 75p.

CORRÊA, L. B. Distribuição e Fracionamento de Metais Traço nos Sedimentos dos Rios Anil e Bacanga, São Luís – Ma. 2012. **Dissertação**. (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2012.

COTTA, J LO; Rezende, M.O.O.; Piovani, M. R. Evaluation of metal content in sediments of the Betari River in the Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira: PETAR-, São Paulo, Brazil. **Química Nova** 29: 40-45. 2003.

DA SILVA. Q.D. Proposta de zoneamento geoambiental da bacia hidrográfica do Tibiri, São Luís – MA. 2001. **Dissertação**. (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2001.

DE OLIVEIRA, R.C.B.; MARTINS, R.V. Dinâmica de metais traço em solos e ambientes sedimentar estuarino como fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático; revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 2, p. 88-102, 2011.

DIAS, N. M. P.; ALLEONE, L.R.F; CASAGRANDE. J.C; CAMARGO. O.A. Adsorção de Cádmiu em dois latossolos ácidos e um nitossolo. **Revista Bras. Ci Solo**, 25: 297 -304, 2001.

EMBRAPA, 1999 – **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. EMBRAPA Solos, EMBRAPA Informática Agropecuária; Organizador Fábio Cesar da Silva, Brasília. 370p.

FAGNANI, E.; GUIMARÃES, J. R.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sulfetos volatizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Química Nova**. Niterói-RJ, 34, 9, 1618-1628, 2011.

FERREIRA, P.R.G; SANTANA, G.P. Tratamento Químico Seletivo: Uma especificação operacional. **Scientia Amazonia**, v.1, n.3, 40-48, 2012. Disponível em: Revista on - line <[http:// www.scientia.ufam.edu.br](http://www.scientia.ufam.edu.br)> acessado em 25 de Jun. 2013.

FORSTNER, U.; AHLF, W.; CALMANO, W.; KERSTEN, M.; SCHOER, J. **Metal Speciation in the Environment (NATO AS1 Series, Ecological Sciences)**, Broeckert, J. A. C.; Gficer, S.; Adams, F., eds.; Springer: Berlin, v.23, 41p., 1990.

FORSTNER, V.& WITTMAN, G.T.W. **Metal Pollution In The Aquatic Environmetn**. Springer. Verlag, Berlim, 486P. 1983.

GARCIA, C.A; BARRETO, M.S; PASSOS, E.A; ALVES, J.P.H. Regional Geochemical Baselines and Controlling Factors for trace metals in sediments from

the Poxim River, Northeast, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, n.7, v.20, p. 1334-1342, 2009.

HERNANDO, B.; HORN, H.A. Contribuições naturais e antropogênicas para a concentração e distribuição de metais traço em sedimentos de corrente no Rio Formoso, Município de Buritizeiro –MG. **Geonomos**. v..16, n.2, p.91 – 98, 2011.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J E. S. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do Estuário Santos – São Vicente **Química Nova**. Niteroi, RJ, v. 31, n.1, p.10-19, 2008.

IMESC (Instituto Maranhense de Estudos Socioeconômicos e Cartográficos). **Situação ambiental da ilha do Maranhão. Secretário de Estado de Planejamento, Orçamento e Gestão**. Governo do Estado do Maranhão, 57p, 2011. (http://www.imesc.ma.gov.br/docs/situacao_ambiental_2011.pdf), acessado em: 25 de outubro de 2012

JACKSON, M. L. Analisis químico de suelos. Barcelona: **Omega**. p. 282-309. 1982.

JESUS, H. C. de; COSTA, E.A; MENDONÇA, A.S.F; ZANDONADE, E.. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha da Vitoria-ES. **Química Nova**, Niterói, RJ, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004. Disponível em: <<http://trigramas.bireme.br/cgi-bin/mx/cgi=@1?> >. Acesso em: 6 de dez.2012.

KABALA, C.; SINGH, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. **J Environ Qual** 30: 485-495. 2001.

KEHRIG, H.Á; PINTO, F. N; MOREIRA, I.; MALM, O. Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil. **Org Geochem** 34: 661-669. 2003.

KOLJONEN, T. Geochemical Atlas of Finland. In: Koljonen T (ed) **Geological Survey of Finland**, 8^o ed, Finland, 1992. 2 v.

LONG, E R; MACDONALD, D. D. Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 4, n. 5, p 1019-1039, 1998.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M; LALLA VERGES. E. The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferralitized ultramafic watershed (New Caledonia). **Chemical Geology**, v. 18, p. 70–80, 18 mar. 2012.

MARQUES, J.S.J; RANGEL, T.P.; BRITO, F.P.; ALMEIDA M.G.; SALOMÃO, M.S.M.B.; GOBO, A.A.R.; SANTOS, L.P. S.; . CASTRO, C.M.V, A; COSTA, M.F.; REZENDE, C.E.. Geoquímica de metais em sedimentos da zona estuarina do complexo Industrial Porto de Suape, PE – Brasil. **Revista da Gestão Costeira Zona Managment**. v. 11, n.4, p. 379 – 387, 2011.

MARTIN, J. M.; MEYBECK, M.; SALVADOR, F.; THOMAS, A. **Pollution chimique des estuaries: état des connaissances**. Centre National pour l'Exploitation des Océans, 1976. 283p. (Série Report Scientifiques et Techbiques).

MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**, 31, 6, 1450 – 1454, 2008.

MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York, Oxford Pres, p.40, 1994.

MCCONCHIE, D., SANGER, PEND FAWKES,R. **An environmental assessment of the use of seawater to neutralize bauxite refinery wastes**. In. Eds. Ramachandran. V and Nesbitt, Ce, Proc 2nd. Int. Symp. Extrac. Proc. Treatment Minimisation Wastes, p.407-416.

MELO, V. F.; ANDRADE, M de; BATISTA, A. H.; FAVARETO, N.; CRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S de. Chumbo e Zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Química Nova**, 35, 1, 22-29, 2012.

MIDDELBURG, J.J.; NIEUWENHUIZEK J.; SLIM, F.J., OHOWA, B. Sediment biogeochemistry in an East African mangrove forest (Gazi Bay, Kenya). **Biogeochemistry**,p. 133-155. 1996.

MILAZZO. A.D.D. Biodisponibilidade e bioconcentração de metais em ecossistema manguezal do estuário do rio São Paulo, Baía de todos os santos, Bahia, Brasil. **Dissertação** (mestrado). Universidade Federal da Bahia, Salvador – Bahia , 2011.

MOREIRA, R. C. A; BOAVENTURA, G.R. Referência Geoquímica Regional para interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Baía do Lago Paranoá – DF. **Química Nova**, p. 812-820, 2003.

NETO, A. A. B.; Distribuição geoquímica de metais pesados em sistema de manguezais de ICAPUÍ – CE. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PETRÓLEO E GÁS, 2007, Campinas, SP. **Artigos e Resumos**. Campinas, SP: UFC, 2007.

NIZOLI, E. C.; SILVA, W. L. O papel dos sulfetos volatizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados em um estuário tropical, no Sudeste do Brasil. **Química Nova**, p. 365-372, 2009.

ONOFRE, C. R. de E. ; CELINO J. J.; NANO R. M. W. ;QUEIROZ, A. F. de S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v. 7, n. 2 , 2007.

PADIAL, P. R. Qualidade, heterogeneidade especial e biodisponibilidade de metais em sedimentos de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório de Guarapiranga, SP). **Dissertação**. (mestrado em Química), Universidade de São Paulo, 2008.

PEREIRA, M. R.; I de Alcântara, E. H.; Amorim, A. de J. E.; MOCHEL, F. R. Avaliação das potencialidades e fragilidades das áreas de manguezal para a implementação do ecoturismo usando ferramentas de sensoriamento remoto em Cururupu - MA, Brasil. *Caminhos de Geografia*. v. 22, n.17, p. 237 - 243, 2006. disponível em: <<http://www.ig.ufu.br/revista/caminhos.html>>. Acesso em: 22 de jun de 2012.

Caminhos de Geografia 22(17) 237 - 243, fev/2006

PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K. G.; NALINI JÚNIOR, A.; SILVA, É. P.; LENA, J. de. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Química Nova*. São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1249 – 1255, 2007.

POLETO, C. Fontes pontuais e qualidade dos sedimentos fluviais em suspensão em ambiente urbano. 2012. **Dissertação** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

POLETO, Cristiano; MERTEN, Gustavo H. **Qualidade dos sedimentos**. Porto Alegre: ABRH, 2006. 397p.

RANGEL, T. P. **Determinação de metais sem sedimentos de fundo na região da mineradora de Mirde/MG e na Bacia inferior do Rio Paraíba do Sul /Rio de Janeiro**. Universidade Estadual do Norte Fluminense – Darcy Ribeiro Campos dos Goytacazes – RJ. Brasil. 2008

RAURET, G., LÜCK D., YLI-HALLA M., MUNTAU H., QUEVAUVILLER P.H. **The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701**. BCR information reference material, 76p. 2001.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 344 – março de 2004 - Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em 20 de janeiro de 2013.

RIBEIRO, T. de S.; ALMEIDA, M. G. de, OLIVEIRA K. C.; SOUZA, C. M. M; Azevedo R. A.; REZENDE, C. E.; VITORIA, A.P. **Metais pesados em sedimentos dos rios Imbé (RJ) e alto, médio e baixo Paraíba do Sul**. (RJ/SP) Universidade Estadual do Norte Fluminense. 2008.

ROESER H. M. P.; BASÍLIO, M. S.; F. K.; JUNIOR, H. A. N. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradora de ferro. *Química Nova*. v. 28, n.5, p. 822-828, 2005.

SILVA, F.C. **Manual de Análises químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. EMBRAPA, Brasil. 1999.

TEIXEIRA, Wilson et al. **Decifrando a terra**. 2 ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009. 623p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the apeciation of particulate trace metals. **Revista Anal. Chem.**, v. 51, n. 7, p 844-850, 1979.

The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov/environmental-estoration/environmental-assessment-tools/squirt-cards.html>>. Acesso em: 20 nov. 2012.

TOMLINSON, P.B. The Botany of Mangroves. NewNew York: Cambridge University Press, 1986.170p.

TRAMONTE, K.M.; BATISTA, M.F.; RIBEIRO, A.P. SATAROLI, A.B; MAHIQUES M.M . FIGUEIREDO. R.C.L. Estudo da disponibilidade de metais em sedimentos do sistema estuarino - lagunar de Cananéia – Iguape Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo – SP. Brasil. V SOB (V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA) Oceanografia e Políticas Publicas. Santos, São Paulo, Brasil, 2001.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P. MUNTAU, H. GRIEPINK, B. Int. J. Environ. Anal. Chem. 19 93, 51, 135.

VENUGOPAL T; GIRIDHARAN L; JAYAPRAKASH, M. Characterization and risk assessment studies of bed sediments of River Adyar-An application of speciation study. **Int J Environ Res** 3: 581-598. 2009.

VON SPERLING, M.; GONÇALVES, R. F.; LUDUVICE, M. Remoção da umidade de lodos de esgotos. In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Org.) **Lodo de esgotos: tratamento e disposição final**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG; Curitiba: SANEPAR, 2001. 484 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 6). cap. 5, p. 159-259.

WALKLEY, A.; BLACK, I.A. Na examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v.37p. 29 – 38, 1934

WASSERMAN J. C., WASSERMAN, A. A. Comportamento de metais em sedimentos. In: Neto JAB.; Wallner- Kersanach M; Patchineelam SM. (eds) **Poluição Marinha**, 1st Ed. **Interciência**, Rio de Janeiro, v.1 197-236, 2008.