

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

Enaldo de Menezes Pontes

Monitoração de chumbo em amostras ambientais e estudos de retenção de cádmio, chumbo, cobre e zinco nos solos luvisolo crômico e neossolo regolítico

Dissertação apresentada
à Universidade do Estado da Bahia, como parte das
exigências do Programa de Pós-Graduação
em Química Aplicada, para obtenção do título de
“Magister Scientiae”

Orientador: Dr. Madson de Godoi Pereira

SALVADOR

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA – Biblioteca Central da UNEB
Bibliotecária : Jacira Almeida Mendes – CRB : 5/592

Pontes, Enaldo de Menezes

Monitoração de chumbo em amostras ambientais e estudos de retenção de cádmio, chumbo, cobre e zinco nos solos luvisolo crômico e neossolo regolítico / Enaldo de Menezes Pontes . – Salvador, 2009.

85f. : il.

Orientador : Madson de Godoi Pereira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Campus I. 2009.

Contém referências.

1. Monitoramento ambiental. 2. Sedimentos fluviais - Subaé, Rio, Santo Amaro(BA). 3. Alimentos - Contaminação. 4. Água - Análise. 5. Solos - Adsorção. 6. Metais. I. Pereira, Madson de Godoi. II. Universidade do Estado da Bahia, Departamento de Ciências Exatas e da Terra.

CDD: 628.5

*Dedico a presente dissertação à minha filha Rebeca Ramos Menezes Pontes,
pois a sua existência sempre me serviu de incentivo à realização deste
trabalho.*

“O planeta é um organismo.
Todos nós somos células com diferentes finalidades.
No entanto, somos entrelaçados.
Servindo uns aos outros.
Servindo ao todo.”

DAN BROWN

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela inteligência, capacidade e persistência que me foram dadas no intuito de interagir, compreender e compartilhar experiências.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada (PGQA) da UNEB, pelo profissionalismo, competência e presença durante toda a minha jornada.

Ao Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira pela amizade, profissionalismo, competência, apoio incondicional, parceria e, principalmente à confiança em todos os momentos de estudos.

À Prof^a. Dr^a. Marta Valéria pelos esclarecimentos, atenção, apoio e amizade, bem como sugestões e conhecimentos durante o andamento do trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Maria das Graças Korn, do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, pela colaboração e disposição em cooperar no desenvolvimento do trabalho através da disponibilização do espectrômetro de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado para a realização de análises de amostras de alimentos.

À Profa. Dra. Lourdes Cardoso de Souza Neta, do DCET I da Universidade do Estado da Bahia, pela colaboração em muitas das coletas realizadas em Santo Amaro.

Ao Prof. Dr. Paulo Augusto da Costa Pinto, do Departamento de Tecnologia e Ciências Sociais (Campus III da UNEB), pela coleta e classificação dos solos Luvisolo crômico e Neossolo regolítico.

Ao Prof. Dr. Maurício Paulo Ferreira Fontes, do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, pelas análises granulométricas das amostras de solos investigados.

À grande amiga Vânia Leal, pela confiança e suporte ao longo de toda esta caminhada.

Às amigas Marcia da Guia Ramos e Gabriela Maciel, pela competência, amizade e dedicação na execução dos trabalhos experimentais.

A minha irmã Eneida e cunhado Pedro pelo incentivo e, principalmente, paciência.

Aos meus pais por todo suporte durante esta jornada.

Aos grandes amigos Eduardo Arnoldo Xavier Rebouças, Luciana Bitencourt Oliveira e Sofia Rocha, pelo incentivo constante ao longo da jornada.

A Diogo Assis Ferreira, pela amizade, dedicação e profissionalismo frente à secretaria do PGQA.

A Carlos Duarte Santos Filho, motorista do DCET I da Universidade do Estado da Bahia, pela ajuda e descontração proporcionada em algumas de nossas viagens a Santo Amaro.

A todos os colegas de laboratório que conviveram comigo durante toda execução dos trabalhos experimentais.

Aos professores do Curso de Licenciatura em Química e do Programa de Pós-graduação em Química Aplicada da UNEB.

SUMÁRIO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO	i
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iv
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE QUADROS	x
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivos Gerais.....	6
2.2 Objetivos específicos.....	6
3. REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1 Metais: breve histórico de contaminação e toxicologia.....	7
3.1.1. Cádmio.....	8
3.1.2. Cobre.....	10
3.1.3. Chumbo.....	11
3.1.4. Zinco.....	14
3.2. Santo Amaro.....	16
3.3. Solos: definições e funções ambientais.....	18
3.3.1. Descrição geral dos solos.....	18

4. PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1 Equipamentos, reagentes e materiais para coleta.....	24
4.2 Descrições da área estudada e etapas de amostragem.....	25
4.3. Procedimentos de análise.....	28
4.3.1. Amostras de alimentos.....	29
4.3.2. Amostras de água e sedimento.....	30
4.3.3 Caracterização dos solos e testes adsortivos.....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Quantificação de chumbo em matrizes alimentares.....	33
5.2. Estudos de monitoramento da água e sedimentos superficiais do rio Subaé.....	39
5.2.1. Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de água....	39
5.2.2. Monitoramento dos teores trocáveis de chumbo nos sedimentos superficiais do rio Subaé.....	48
5.3. Avaliações dos perfis adsortivos de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvissole crômico e Neossolo regolítico.....	54
6. CONCLUSÕES	71
7. PERSPECTIVAS	72
8. REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Percurso do rio Subaé.....	25
Figura 2: Pontos de amostragem de água e sedimentos superficiais do rio Subaé.....	26
Figura 3: Influência do pH na adsorção dos metais no Luvissole crômico.....	55
Figura 4: Influência do pH na adsorção dos metais no Neossolo Regolítico.....	56
Figura 5: Estrutura de argilas do tipo 2:1 – (a) unidade cristalográfica e (b) expansão entre as unidades cristalográficas.....	58
Figura 6: Influência do tempo de agitação sobre a adsorção de metais no Luvissole crômico.....	61
Figura 7: Influência do tempo de agitação sobre a adsorção de metais no Neossolo regolítico.....	61
Figura 8: Retenção dos metais no Luvissole crômico.....	66
Figura 9: Retenção dos metais no Neossolo regolítico.....	66
Figura 10: Massa adsorvida X massa adicionada de metais no Luvissole crômico.....	67
Figura 11: Massa adsorvida X massa adicionada de metais no Neossolo regolítico.....	68
Figura 12: Distribuição dos tipos de solo no território nacional.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de chumbo (mg kg^{-1}) em amostras de alimentos.....	33
Tabela 2: Concentrações trocáveis de chumbo (mg kg^{-1}) em sedimentos do rio Subaé.....	49
Tabela 3: Influência do pH na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvissole crômico.....	54
Tabela 4: Influência do pH na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Neossolo regolítico.....	55
Tabela 5: Frações granulométricas das amostras de Luvissole crômico e Neossolo regolítico.....	57
Tabela 6: Valores de raios iônicos hidratados e energias de hidratação para os cátions Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II).....	59
Tabela 7: Influência do tempo de agitação na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvissole crômico.....	60
Tabela 8: Influência do tempo de agitação na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Neossolo regolítico.....	60
Tabela 9: Melhores tempos de agitação (h).....	63
Tabela 10: Adsorções (%) de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvissole crômico, como função da massa adicionada destas espécies.....	65
Tabela 11: Adsorções (%) de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Neossolo regolítico, como função da massa adicionada destas espécies.....	65
Tabela 12: Quantidade mínima (mg kg^{-1}) dos metais Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) retidos nos solos avaliados.....	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Descrição dos equipamentos utilizados.....	24
Quadro 2: Datas das campanhas amostrais.....	27

RESUMO

O rio Subaé, localizado na cidade de Santo Amaro, foi monitorado em 10 campanhas amostrais (11/2007 a 07/2009) sendo suas águas e sedimentos superficiais analisados, respectivamente, quanto aos teores totais e trocáveis de chumbo. Parâmetros físico-químicos como pH, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), também foram monitorados e medidos *in situ* através de medidores portáteis. Raras condições de anormalidade, segundo a resolução 357 do CONAMA, foram observadas. Enquanto as amostras de água foram pré-concentradas e posteriormente decompostas pela mistura $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ sob aquecimento, os teores de Pb trocável nos sedimentos foram extraídos por agitação com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e sua quantificação realizada por espectrometria de absorção atômica por chama. Em adição, a presença de Pb em Santo Amaro foi avaliada em amostras de alimentos. Em sua maioria, o teor de Pb encontrou-se abaixo do recomendado pela Portaria nº 15 do Ministério da Saúde ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$). Em outras, a exemplo da alface, teores de Pb iguais a $1,7 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ foram encontrados, mostrando a influência da COBRAC mesmo após 16 de inatividade. As quantificações de Pb nos alimentos foram realizadas por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado. Nenhuma amostra de água apresentou concentrações totais de Pb superiores ao permitido pelo CONAMA ($0,033 \text{ mg L}^{-1}$), ao passo que 5 amostras de sedimentos exibiram teores trocáveis deste metal acima do valor recomendado de 132 mg kg^{-1} . Os perfis adsortivos de dois tipos de solo amplamente encontrados na Bahia, Luvisolo crômico (mais argiloso) e Neossolo regolítico (menos argiloso), foram analisados frente a quatro íons: Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II). Para tanto, a influência do pH, tempo de contato analito-adsorvente e concentração dos metais foram avaliadas. Para os dois solos, o cátion Zn(II) foi o que apresentou as menores retenções (< 60%), ao passo que os demais exibiram adsorções semelhantes (entre 80 e 90%).

Palavras-chave: Monitoramento ambiental, sedimentos, testes adsortivos em solos.

ABSTRACT

The Subaé River in Santo Amaro city was monitored in 10 sampling campaigns (11/2007 to 07/2009), in which water and superficial sediments were analyzed with the intention of determine, respectively, total and exchangeable lead concentrations. Physical-chemistry parameters such as pH, electric conductivity and dissolved oxygen were also evaluated and measured *in situ* by means of portable probes and scarce abnormal situations were observed, according to resolution nº 357 of CONAMA. After a preconcentration step, water samples were submitted to decomposition by using HNO₃/HClO₄ mixture under heating. In turn, sediments were only prepared by shaking them with 0.1 mol L⁻¹ HCl solution at room temperature for 2 h. In both situations, Flame Atomic Absorption Spectrometry was used in order to quantify lead concentrations. Additionally, the presence of lead in Santo Amaro was evaluated in some food samples and almost all of them presented total lead contents smaller than maximum limit established by ordinance nº 15 of Brazilian Health Ministry (0.5 mg kg⁻¹). Other samples, as lettuce, exhibited 1.7 ± 0.01 mg kg⁻¹ of lead in their composition, thus showing a COBRAC influence even after 16 years of inactivity. All food samples were analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. No one water sample presented total lead concentrations higher than 0.033 mg L⁻¹ (CONAMA), while 5 sediment samples showed exchangeable lead above recommended value of 132 mg kg⁻¹. The adsorptive profiles of two soil types widely distributed in Bahia, Luvisol (more clay) and Entisol (less clay) were investigated in the face os ions Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II). For this purpose, pH, contact time between analyte and adsorbent, as well as metal concentrations were studied. For both soils, retentions of zinc (< 60%) were below that observed for other ions (around 80 – 90%).

Keywords: Environmental monitoring, sediments, adsorptive tests in soils.

1. INTRODUÇÃO

O surgimento de novas tecnologias e a conseqüente demanda por bens de consumo tem forçado a humanidade a exaurir e/ou deteriorar diversas fontes de recursos naturais. Entre tais recursos, podem ser citados os mananciais de água, recursos minerais, bem como os solos mediante a inserção de fertilizantes, agrotóxicos e desagregação da fração arável desses ecossistemas.

O uso indiscriminado de recursos naturais tem causado sérios problemas de contaminação em todos os compartimentos do planeta, assim como a geração de resíduos inconvenientes, sendo estes tóxicos e, de no mínimo, difícil assimilação natural. Os poluentes mais comumente encontrados são: metais tóxicos, compostos orgânicos recalcitrantes e biodegradáveis, além de materiais radioativos (de Oliveira e Morita, 2008). Dentre tais poluentes, os metais tóxicos merecem grande atenção, pois são reconhecidamente responsáveis por diversos efeitos nocivos, mesmo quando presentes em quantidades reduzidas. Os referidos poluentes estão diretamente relacionados com a história e desenvolvimento da humanidade, estando sua utilização registrada há milhares de anos. Entre as suas diversas aplicações, encontram-se os pigmentos no Egito Antigo, utensílios domésticos e dutos para o transporte de água na época do Império Romano.

As espécies denominadas “metais pesados”, comumente associadas a quadros de poluição e/ou intoxicação, compõem uma classe de elementos químicos com densidade superior a $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ (Duruibe *et al.*, 2007). Apesar deste critério, deve-se mencionar que existem elementos tóxicos com densidade inferior àquela mencionada anteriormente, a exemplo do berílio e alumínio. Adicionalmente, alguns metaloides (arsênio e selênio, por exemplo) são também denominados de metais pesados, o que constitui um erro de classificação periódica. Assim, a adoção do termo metais tóxicos apresenta maior coerência química e ambiental.

Naturalmente, ecossistemas terrestres e aquáticos recebem constantes aportes de espécies metálicas, via processos intempéricos de rochas e minerais. Em termos antropogênicos, o acúmulo de metais tem ocorrido desde

a Idade Média, mas, foi com o desenvolvimento industrial (a partir da segunda metade do século XIX), que os problemas ambientais foram intensificados (Bisinoti *et al.*, 2004 e Caproni *et al.*, 2005). Os metais e metaloides tóxicos como chumbo, arsênio, cádmio, estanho, cromo, zinco e cobre são bastante perigosos, sendo aplicados em diversas indústrias como as de pigmentos, esmaltes, tintas, corantes, medicamentos e defensivos agrícolas. Dessa forma, pode-se inferir que diferentes compartimentos do planeta recebem grandes quantidades destas espécies a depender da forma como são descartados. Além da disseminação e diversificação de atividades do setor industrial, a rápida urbanização também contribuiu e ainda contribui significativamente para a disposição, ingestão e exposição de metais por toda a biosfera (Kumar *et al.*, 2008a).

Frente à incontestável deterioração da qualidade de compartimentos naturais pela disposição indiscriminada de íons metálicos e metaloides tóxicos, o monitoramento efetivo dessas espécies químicas no meio ambiente é perfeitamente justificável. Tal afirmativa fundamenta-se no fato de que a qualidade de vida dos humanos, bem como a preservação de animais e vegetais, depende diretamente da disponibilidade e biodisponibilidade dos referidos poluentes inorgânicos.

No intuito de contribuir para o entendimento das reais condições de risco de áreas poluídas com chumbo e ampliar o conhecimento acerca dos perfis adsorptivos de íons metálicos em solos, o presente trabalho foi dividido em duas partes: a primeira delas refere-se a determinações de chumbo em matrizes de alimentos, água e sedimentos de rio coletados em diferentes pontos de Santo Amaro, uma cidade do Recôncavo da Bahia intensamente poluída por chumbo. A segunda parte está relacionada a um estudo de caráter exploratório, no qual foram avaliados os perfis de adsorção de quatro elementos: cádmio, chumbo, cobre e zinco em dois tipos de solos distribuídos na Bahia: Luvisolo crômico e Neossolo regolítico. Estes foram coletados em áreas livres de contaminação pelos metais já citados, na zona rural da cidade de Juazeiro-BA. A motivação para esta parte experimental reside no escasso número de investigações reportadas na literatura nacional e internacional sobre o tema.

Na presente dissertação, optou-se pela utilização do termo metais tóxicos em detrimento a metais pesados em função de algumas incoerências conceituais descritas a seguir.

Além de metais tóxicos, os “metais pesados” podem também ser chamados de elementos-traço, por serem comumente encontrados no ambiente em baixas concentrações (Guilherme *et al.*, 2005), excetuando-se as áreas fortemente impactadas por atividades humanas. No tocante à sua funcionalidade, os elementos-traço são classificados em essenciais e não essenciais ou tóxicos. Deve-se salientar que, à exceção de alguns elementos sem nenhuma funcionalidade como cádmio, chumbo e mercúrio, a delimitação entre essencial e tóxico é muito tênue. Neste contexto, elementos como cobalto, cobre, molibdênio, selênio, vanádio, zinco, entre tantos outros, podem assumir ambos os papéis a depender da dose de exposição do indivíduo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

- a) Monitorar as concentrações do cátion Pb(II) em amostras de alimentos coletadas na cidade de Santo Amaro;
- b) Quantificar as concentrações de íons chumbo em amostras de água e sedimentos superficiais do rio Subaé, na cidade de Santo Amaro;
- c) Avaliar os perfis adsortivos dos elementos cádmio, chumbo, cobre e zinco em solos de ocorrência na Bahia.

2.2. Objetivos Específicos

- a) Coletar amostras de alimentos cultivados em áreas próximas ao depósito de escória da fundição;
- b) Preparar adequadamente as amostras supracitadas para determinação espectrométrica de chumbo;
- c) Selecionar os pontos de amostragem de água e sedimentos superficiais do rio Subaé, a partir das instalações da antiga fundição;
- d) Efetuar coletas periódicas das amostras citadas no item anterior;
- e) Determinar, *in situ*, nas amostras de água do rio Subaé, os valores de pH, condutividade elétrica e oxigênio dissolvido;
- f) Quantificar os teores trocáveis de Pb(II) nos sedimentos, e as concentrações totais desse analito, nas amostras de água;
- g) Confrontar os resultados obtidos das análises mencionadas nos itens e e f com legislações ambientais;
- h) Caracterizar amostras dos solos Luvissolo Crômico e Neossolo Regolítico quanto aos teores de matéria orgânica e à granulometria;
- i) Construir curvas de saturação dos dois solos avaliados frente aos íons Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II).

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Metais: breve histórico de contaminação e toxicologia

Os seres vivos necessitam de uma alimentação balanceada na qual alguns componentes, considerados essenciais, devem fazer parte da dieta. Com base nessa afirmação e, levando-se em conta a importância de determinadas espécies metálicas, vinte e uma delas foram classificadas como macro ou micronutrientes. Esta divisão fundamenta-se na distribuição percentual nos organismos, de tal modo que proporções superiores a 0,05% (m/m) são atribuídas aos macronutrientes e quantidades menores ou iguais a 0,0005% (m/m) aos micronutrientes. Em relação a estes últimos, apenas pequenas massas de ingestão diária (miligramas ou microgramas) são necessárias para a manutenção e normalidade do metabolismo e funcionamento das células (de Oliveira, 1982 e Dutra-de-Oliveira e Marchini, 1998).

A maioria dos metais essenciais pode ser encontrada nos alimentos, principal via de ingestão por parte dos seres humanos. No entanto, conforme anteriormente citado, somente pequenas quantidades devem ser ingeridas dentro de uma estreita faixa de concentrações. Qualquer assimilação fora dos limites estabelecidos como adequados provoca impactos negativos para a vida animal e vegetal. (Guilherme *et al.*, 2005). Muitas das espécies metálicas encontram função biológica quando associadas a macromoléculas como proteínas e enzimas (Manahan, 1994) e, além destas últimas, os metais são requeridos na produção de hormônios e mediadores bioquímicos, visando a regulação de processos biológicos como a síntese do DNA e RNA e a proteção contra radicais livres (Ekweagwu *et al.*, 2008). Dessa forma, a possibilidade de contaminação é de certa forma minimizada ao se considerar que apenas concentrações muito reduzidas ficarão “livres” para ocasionar distúrbios fisiológicos e/ou metabólicos. No entanto, ingestões excessivas promovem acúmulos altamente nocivos à vida humana, incluindo enfermidades com sintomas variando desde simples náuseas e vômitos até surgimentos de disfunções psíquicas. Por outro lado, assimilações insuficientes também são responsáveis por alguns quadros sintomáticos, tais como: perda da capacidade

imunológica, doenças infecciosas, infertilidade, retardo mental, atrasos na maturidade sexual, bem como degeneração óssea. Em casos extremos, as deficiências nutricionais podem levar o indivíduo ao óbito. Deve-se enfatizar que, em casos de excesso ou escassez de espécies metálicas no organismo, torna-se necessária a intervenção de especialistas, a exemplo dos médicos ortomoleculares (Lederer, 1991 e Ekweagwu *et al.*, 2008).

Por sua vez, alguns elementos-traço, como chumbo, cádmio, boro e alumínio não são considerados essenciais do ponto de vista fisiológico, pois, aparentemente, não desempenham funcionalidade relevante ao metabolismo dos seres vivos. Assim, a presença de tais elementos nos organismos está associada à contaminação do meio ambiente (de Oliveira, 1982), embora Dutra-de-Oliveira e Marchini (1998) considerem a possibilidade dos mesmos apresentarem alguma essencialidade na nutrição humana. Deve-se salientar que esta opinião é um tanto polêmica e não encontra concordância com várias fontes da literatura, bem como do presente autor.

Nas seções seguintes, os usos e os efeitos toxicológicos dos quatro analitos investigados encontram-se descritos.

3.1.1. Cádmio

O cádmio é encontrado naturalmente em minérios na forma de sulfetos. Além de fontes naturais, pode ser introduzido no ambiente através de atividades antropogênicas (emissões industriais) como subproduto do processamento do zinco, pois ambos ocorrem usualmente juntos. Além disso, a presença do cádmio em lodo de esgoto tratado, fertilizantes fosfatados e fungicidas contribui para a contaminação do meio ambiente, juntamente com o consumo de cigarros considerado a maior fonte de exposição a esse elemento (Nogueira *et al.*, 2008, de Andrade *et al.*, 2008, Adiloglu *et al.*, 2005, Järup, 2003, Baird, 2002, Cozzolino, 2005 e Dias *et al.*, 2001). Ainda, o cádmio pode ser introduzido no ambiente através da combustão de carvão, bem como da incineração de materiais residuais que o contêm (Baird, 2002).

A amplitude de utilização industrial do cádmio é muito extensa, incluindo: fabricação de pedra-pome e pastas de limpeza, aplicação de revestimentos

galvanoplásticos, obtenção de pigmentos e de várias ligas metálicas, entre tantos outros. Na produção de pneus e plásticos, a finalidade do cádmio é aumentar a resistência dos produtos gerados (Roman *et al.*, 2002, Duarte e Pasqual, 2000, Guimarães *et al.*, 2005 e Järup, 2003). Sais calcogenados de cádmio (CdTe e CdSe) exibem razoável eficiência de conversão energética e baixo custo e, por estas razões, têm sido bastante empregados na produção de células solares e de detectores para a região do infravermelho. Em dispositivos ópticoeletrônicos (Kumar *et al.*, 2008b) e reatores nucleares, a substituição do cádmio por componentes menos tóxicos apresenta resistência em diversos países (Cozzolino, 2005). O uso do referido metal como eletrodo em baterias recarregáveis é muito intenso, o que gera preocupações ambientais com descartes em lixos domiciliares e incinerações inadequadas, pois tais práticas promovem a contaminação lenta e constante da atmosfera, litosfera e hidrosfera (Baird, 2002 e Dias *et al.*, 2001).

O cádmio é facilmente absorvido e transportado nas plantas devido à sua similaridade com o zinco, sendo prontamente absorvido das águas de irrigação com a conseqüente entrada na cadeia alimentar. Neste caso, são observados sérios problemas de saúde como anemia, hipertensão, enfisema pulmonar, disfunções gástricas e intestinais (Baird, 2002 e Dias *et al.*, 2001).

Estudos realizados com alguns elementos químicos demonstram que fatores nutricionais ou fisiológicos podem exercer influências na absorção ou liberação do cádmio nos seres humanos. Metais como zinco e ferro, quando presentes no organismo em doses adequadas (Cozzolino, 2005), diminuem o acúmulo de cádmio nos rins, fígado e trato gastrintestinal, ao passo que o efeito adverso é observado na presença de cobre e manganês. Lesões renais, uma das mais evidentes conseqüências da exposição ao cádmio, podem ser identificadas pela excreção de complexos de proteínas de baixo peso molecular e/ou enzimas com este metal tóxico, a exemplo da metalotioneína (Roman *et al.*, 2002 e Cozzolino, 2005). Além disso, a literatura reporta diversos estudos revelando que a contaminação por cádmio pode lesionar ossos, a exemplo da osteoporose (Järup, 2003). A similaridade iônica entre os íons cádmio e cálcio, ambos de mesma carga e com tamanhos próximos, faz com que alguns íons Ca(II) sejam substituídos por Cd(II), tornando os ossos

porosos e sujeitos a fraturas. A baixa densidade de cálcio nos ossos, bem como o surgimento de fraturas constantes, podem ser evidências da presença de cádmio no corpo humano (Baird, 2002, Roman *et al.*, 2002 e Järup, 2003). Irritação, e possivelmente reações inflamatórias agudas nos pulmões, são reflexos da inalação do cádmio. A longo prazo, este tipo de contaminação é capaz de produzir bronquite crônica juntamente com a diminuição da capacidade imunológica do indivíduo (OMS, 1998).

3.1.2. Cobre

Este metal, amplamente distribuído nos tecidos animais e vegetais, é encontrado na forma de complexos orgânicos incluindo as enzimas. O cobre possui diversas funções biológicas, que vão desde a síntese de proteínas complexas, passando por cofatores de enzimas como as antioxidases e atuando expressivamente na regulação do sistema nervoso. A presença desse elemento assume papel fundamental contra a produção de radicais livres, além de controlar a pigmentação da pele (de Oliveira, 1982, OMS, 1998 e Emsley, 2005).

A ingestão reduzida de cobre leva o indivíduo a sintomas que são caracterizados, em ordem crescente de gravidade, por: dores abdominais, má formação esquelética, osteoporose e enfraquecimento das paredes da aorta, sendo este último devido à falta de cobre como cofator da enzima amina oxidase (de Oliveira, 1982). As maiores reservas de cobre podem ser encontradas em frutos do mar, especialmente ostras, além das leguminosas. Por outro lado, uma dieta à base de laticínios, açúcares e cereais refinados submeterá o indivíduo a uma deficiência em cobre, com posterior necessidade de complementação alimentar (de Oliveira, 1982 e OMS, 1998).

Alguns gramas de cobre são necessários para causar intoxicação no homem. Quanto às formas de contaminação, estas podem ser classificadas como agudas (consideradas raras) ou crônicas. A intoxicação crônica acontece mediante a utilização de recipientes de cobre para o preparo de alimentos, uso de leite contaminado após estoque em recipientes de latão, dentre outras possibilidades (Lederer, 1991). Os sintomas de envenenamento apresentam-se

de forma bastante discreta com diagnósticos variando do simples gosto metálico na boca, até convulsões podendo levar o indivíduo ao coma. A ingestão em excesso de cobre provoca danos evidenciados nos lipídios, a partir da formação de radicais de oxigênio oriundos da sobrecarga considerada, uma vez que, em condições normais, a maioria do cobre está ligada a macromoléculas. A quantidade de cobre no indivíduo é controlada pela excreção na bile e, ocorrendo problemas na liberação desse metal pelo organismo, quantidades consideráveis no fígado são observadas, as quais levam ao desenvolvimento de cirrose hepática, hepatite e icterícia. Em outros órgãos, como cérebro e rins, altas concentrações de cobre conduzem a problemas neurológicos e degeneração da córnea, levando, enfim, à cegueira (Cozzolino, 2005 e OMS, 1998).

O uso do cobre é muito extenso e, por isso, a distribuição deste elemento no meio ambiente torna-se preocupante. Entre as principais aplicações do cobre, citam-se: indústrias do transporte, eletrônica, construção civil, agricultura, energia, saúde e novas tecnologias (Pró-cobre, 2009).

3.1.3. Chumbo

Relatos da utilização do chumbo, um elemento extremamente tóxico, são conhecidos há mais de quatro milênios. Devido à sua relativa abundância na crosta terrestre, o chumbo encontrou e ainda encontra ampla utilização. Curiosamente, os romanos empregavam o referido elemento em práticas culinárias, independentemente da classe social (Oga, 2003 e Järup, 2003).

Com base em estudos da comunidade científica, o chumbo é considerado como provável agente declinador do Império Romano. Pesquisas apontam associações entre seu alto consumo e o comportamento bizarro conduzido pelos imperadores com a conseqüente derrocada desta importante civilização. O filósofo e médico grego Hipócrates relatou diversos sintomas em um paciente que trabalhava numa mina de extração de chumbo e, por volta de 1839, em Paris, foi escrito um relatório definitivo que caracterizava o envenenamento por chumbo como uma enfermidade ocupacional. Considerado como um excelente material para as artes, devido principalmente à sua

inserção na formulação de pigmentos coloridos e brilhantes, algumas personalidades sofreram contaminação por chumbo. Dentre estes, especula-se que os pintores Rafael, Correggio e Van Gogh tenham sido expostos a elevados teores do metal (Emsley, 2005).

O chumbo, através do beneficiamento de seus minérios (principalmente o PbS, ou galena) e de sua extensa utilização na indústria, tornou-se um importante contaminante ambiental e, por isso, medidas têm sido tomadas no intuito de diminuir a sua demanda nos diferentes setores de atividade (Franco-Netto *et al.*, 2003 e Bosso e Enzweiler, 2008). A contaminação e/ou poluição dos diversos ecossistemas pode advir de forma natural ou geológica ou, ainda, de atividades antropogênicas, como indústria, transporte e mineração. O chumbo está presente em gêneros alimentícios armazenados em potes metálicos, na água para consumo, bem como no ar urbano notoriamente poluído pela exaustão de veículos automotores. Dessa forma, o referido elemento tem influência ativa na vida de populações, notadamente naquelas concentradas nas grandes metrópoles (Larini, 1997).

O chumbo contido no ambiente pode ser introduzido no organismo sob diversas formas: inalação (ar atmosférico), ingestão (contaminação de água, alimentos e solo) e via cutânea (compostos de chumbo lipossolúveis) (Cozzolino, 2005). Quando adsorvido em material particulado de pequenos diâmetros, o referido metal pode ser aspirado e depositado nos alvéolos pulmonares. Por outro lado, deve-se também considerar a possibilidade de deposição dessas partículas contaminadas sobre solos e águas superficiais. Na forma iônica, o chumbo presente na solução dos solos e nos ambientes aquáticos pode ser incorporado nos tecidos animais e vegetais com a consequente disseminação na cadeia alimentar. As associações do chumbo com moléculas orgânicas conferem elevado grau de bioacumulação, visto que essas formas podem atravessar a epiderme, além de se acumularem nos tecidos adiposos (Lederer, 1991, Larini, 1997 e Järup, 2003).

Estudos indicam que apenas 10% da quantidade de chumbo ingerida acumula-se no organismo humano. No processo de distribuição, dois compartimentos corpóreos são fundamentais: o de permuta, constituído pelo sangue e tecidos moles e o de armazenamento formado, principalmente, pelos

ossos. No tocante ao primeiro compartimento, observa-se grande afinidade do chumbo pelos grupos sulfidril (-SH) de macromoléculas presentes no trato gastrointestinal. Dessa forma, os compostos formados são facilmente eliminados (Oga, 2003). Por outro lado, aproximadamente 90% do chumbo acumulado no organismo estão depositados no esqueleto sob a forma de trifosfato. Uma vez nos tecidos ósseos, o referido metal é liberado lentamente, sendo sua meia vida de 20-30 anos (Larini, 1997 e Järup, 2003). Conforme anteriormente mencionado no início deste parágrafo, grande parte do chumbo ingerido, não sofre absorção do organismo humano sendo excretado nas fezes, mesmo com a existência de outras vias de excreção como suor, saliva e cabelo.

A principal via de distribuição de chumbo no organismo se dá pela corrente sanguínea, onde aproximadamente 90% deste metal ligam-se aos eritrócitos. A parte não assimilada de chumbo, e que ainda se encontra no sangue, é eliminada principalmente por via urinária. A concentração no sangue é de fundamental importância na avaliação da exposição de chumbo e os seus valores são indicativos para os diagnósticos de quadro de intoxicações agudas. Desse modo, teores abaixo de $40 \mu\text{g dL}^{-1}$ de sangue são considerados normais em indivíduos não ocupacionalmente expostos (Araujo *et al.*, 1999). Concentração e tempo de exposição, juntamente com propriedades físico-químicas do composto relacionado e características de cada indivíduo, são fatores que devem ser levados em consideração no momento de um diagnóstico (Larini, 1997).

A toxicologia do chumbo provoca alterações biológicas significativas de caráter deletério, não existindo evidência de essencialidade deste elemento no organismo. Uma vez no corpo humano, pode provocar mudanças nas estruturas de macromoléculas, inativando sua função bioquímica normal (Ahamed e Siddiqui, 2007). Os sintomas de intoxicação aguda são dores de cabeça e abdominais, irritabilidade, cefaléia, tremor muscular e outros distúrbios ligados ao sistema nervoso central (San Jorge *et al.*, 2008).

Um dos principais sintomas da intoxicação por chumbo compreende a encefalopatia, caracterizada pela insônia e intranquilidade, ocorrendo em crianças distúrbios de comportamento e dificuldades de aprendizado e concentração. Em muitos casos, o paciente pode desenvolver psicose aguda,

juntamente com confusão e consciência reduzida. Estudos recentes apontam que uma exposição ao chumbo, mesmo em baixos níveis de concentração, está relacionada à diminuição da capacidade intelectual em crianças, ocorrendo um decréscimo no quociente de inteligência (QI), a partir de quantidades acima de $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ de chumbo no sangue. Os rins também são afetados, lenta e progressivamente, com danos irreversíveis associados à integridade vascular, bem como fibrose (OMS, 1998, Tong, 1998, Larini, 1997 e Järup, 2003).

Mulheres grávidas e crianças requerem observações adicionais. As últimas, quando comparadas aos adultos, são muito vulneráveis, pois ingerem mais chumbo nos alimentos por quilo de peso corpóreo, ao passo que nas gestantes, o metal atravessa a barreira placentária podendo comprometer o desenvolvimento do feto. Estudos revelam que as crianças são mais vulneráveis à contaminação por chumbo em nível cerebral, uma vez que possuem barreiras sangue-cérebro mais permeáveis que as encontradas nos adultos (de Freitas *et al.*, 2007, Rodrigues e Carnier, 2007, e Silva *et al.*, 2007, Larini, 1997 e Järup, 2003).

3.1.4. Zinco

Além de amplamente distribuído na crosta terrestre, possui uma quantidade que varia entre 1,5 e 2,5 g no corpo humano, onde as maiores concentrações são encontradas nos ossos, pele e musculatura (Dutra-de-Oliveira e Marchini, 1998). Considerado o segundo elemento-traço mais abundante no corpo humano, o zinco é componente essencial para a atividade de uma grande quantidade de enzimas, bem como agente estabilizador de estruturas moleculares de constituintes plasmáticos (Cozzolino, 2005 e OMS, 1998).

Frente a sua importância, o zinco desempenha funções estruturais, enzimáticas e reguladoras. O referido metal atua na forma e disposição espacial das enzimas e proteínas, na ação catalítica das primeiras, além de ser responsável pela atividade dos neurônios, funcionamento da memória e defesa imunológica, assim como nos processos de cicatrização (Cozzolino, 2005).

Dentre as principais fontes alimentares de zinco, pode-se citar: carne bovina, de frango e peixe, cereais, legumes, tubérculos, entre outros. Frutas, hortaliças e outros vegetais não são considerados alimentos ricos em zinco (Dutra-de-Oliveira e Marchini, 1998). Vale salientar que a carne magra vermelha, além de apresentar teores consideráveis desse metal, o contém em forma altamente disponível (OMS, 1998).

O metabolismo do zinco, assim como de outros metais, está intrinsecamente associado à forma com a qual o elemento é inserido no organismo. O zinco está contido em moléculas orgânicas tais como, proteínas, fitatos, carboidratos e, também, em sais inorgânicos (suplementos nutricionais). Apesar da possibilidade de existência de condições de biodisponibilidade, muitas vezes isso não é possível. A sua interação com determinados componentes pode aumentar ou diminuir seu poder de absorção. Dessa forma, substâncias orgânicas formadoras de ligantes solúveis com o zinco aumentam sua absorção, ao passo que efeito contrário é observado quando o zinco interage com compostos orgânicos capazes de formar complexos estáveis pouco solúveis. Outra forma de diminuição da absorção do zinco está relacionada com interações competitivas com íons semelhantes (por exemplo, cádmio e cálcio). Estes, em excesso, podem diminuir a entrada de zinco na célula, bem como sua eficiência de assimilação pelo intestino (Cozzolino, 2005).

O zinco, por ser um elemento-traço essencial aos organismos vivos, deve ter sua quantidade administrada cuidadosamente. Atualmente, os casos mais comuns não se referem à contaminação, mas, sim, à ingestão insuficiente. Geralmente, estas situações acontecem em áreas com qualidade alimentar comprometida, nas quais se observa elevada ingestão de proteínas de origem vegetal. Devido à ampla quantidade de funções do zinco, manifestações de sua deficiência podem ser das mais discretas, como perda de apetite, até as mais graves como retardo de crescimento e anorexia (Dutra-de-Oliveira e Marchini, 1998). Com relação a um aumento no consumo de zinco, levando a uma intoxicação, poucos são os casos relatados, conforme anteriormente discutido. Entretanto, quando quadros de intoxicação são estabelecidos em uma faixa de ingestão de 4 a 8 g, observam-se sintomas, tais

como: náuseas, infecções dermatológicas e letargia. O principal efeito danoso do excesso de zinco é a sua interferência no metabolismo de outros elementos-traço, a despeito do cobre. Dentre eles, destaca-se a diminuição da atividade da enzima superóxido dismutase cobre-zinco, nos eritrócitos (OMS, 1998), em conjunto com um aumento do LDL-colesterol utilizado como sinal para diagnosticar a deficiência do cobre (Dutra-de-Oliveira e Marchini, 1998).

Não obstante a extensa gama de efeitos prejudiciais pela intoxicação por zinco, o referido elemento é muito usado nos mais diversos setores da atividade humana, incluindo empregos na proteção anti-corrosiva de peças metálicas, fabricação de automóveis, usinagem de diversas peças para a construção civil, além de utilização em fertilizantes agrícolas inorgânicos e fungicidas (Bresciani Filho, 1997).

Frente aos graves efeitos toxicológicos que os quatro elementos investigados podem apresentar, um maior entendimento da migração destes em ecossistemas terrestres, assim como seus perfis de acumulação em áreas poluídas, torna-se justificável. Neste contexto, a próxima seção descreve a problemática ambiental sofrida pela cidade baiana de Santo Amaro.

3.2. Santo Amaro

Localizado no Estado da Bahia, na região do Recôncavo, o município de Santo Amaro dista da capital Salvador cerca de 100 km. Essa cidade, com aproximadamente 58000 habitantes e uma área de 518 km² (IBGE, 2007), foi identificada pelo Ministério da Saúde como uma das áreas de vigilância ambiental mais prioritárias devido ao alto grau de contaminação dos seus solos (Niemeyer *et al.*, 2007).

A Companhia Brasileira de Chumbo - COBRAC, empresa de capital francês e brasileiro, subsidiária do grupo multinacional Peñarroya (dos Anjos e Sánchez, 2001), poluiu intensamente esta cidade a partir de sua instalação em 1956. Deve-se salientar que o período mais intenso de operação dessa fundição primária ocorreu entre 1960 e 1993, ano em que as atividades foram definitivamente encerradas (Carvalho *et al.*, 1987, Carvalho *et al.*, 1997, Carvalho *et al.*, 2003 e Machado *et al.*, 2004).

Durante os 37 anos de atividade, a COBRAC produziu aproximadamente de $11-32 \times 10^6$ barras de chumbo/ano (dos Anjos e Sánchez, 2001 e Hatje *et al.*, 2006), utilizando-se da jazida de Boquira-BA para a extração do minério galena (PbS) até a sua completa exaustão. Neste período, o resultado do processo de beneficiamento da extração do chumbo teve a geração de cerca de 500.000 toneladas de resíduo industrial sólido (escória) contendo de 2 a 3% (m/m) em chumbo. Este material, por possuir características granulares e boa capacidade de suporte, foi doado, em grandes quantidades, à prefeitura e população locais para a pavimentação de ruas e lugares públicos como pátios de escolas (Hatje *et al.*, 2006, Carvalho *et al.*, 2003 e Machado *et al.*, 2004). A escória não utilizada foi disposta sem que qualquer medida fosse tomada no sentido de minimizar o contato com a população local (Machado *et al.*, 2004). Entre os anos de 1994 e 1995, a Plumbum Mineração e Metalurgia Ltda., a qual incorporou a COBRAC em 1989, por sugestão do Conselho de Recursos Ambientais (CRA), caracterizou e classificou a escória como resíduo tóxico classe I – Perigoso, conforme NBR 10.004 (dos Anjos e Sánchez, 2001).

A população de Santo Amaro até os dias atuais vem sofrendo a influência da severa exposição sofrida durante os anos de funcionamento da empresa. Esta deixou, além de um passivo ambiental não completamente quantificado, ex-trabalhadores e moradores intoxicados, bem como todos os compartimentos ambientais comprometidos (Carvalho *et al.*, 1997 e dos Anjos e Sánchez, 2001). No decorrer dos anos, animais domésticos, alimentos e população, especialmente as crianças, foram contaminadas. Estudos mostraram que as águas do rio Subaé e seus sedimentos, bem como moluscos coletados em seu estuário, continham altas concentrações de metais tóxicos, especialmente chumbo e cádmio (Hatje *et al.*, 2006). Dessa forma, observa-se que, mesmo após a inativação da fundição de chumbo, consequências danosas ainda permanecem vivas naquela cidade.

Diante das razões já expostas, a necessidade de um monitoramento é de vital importância para uma melhor qualidade de vida no município de Santo Amaro. Embora a fonte poluidora dessa cidade tenha findado suas atividades há aproximadamente dezesseis anos, um maior conhecimento sobre a atual situação daquela região permitirá o diagnóstico dos riscos reais enfrentados

pela população. Estudos dessa relevância não devem apresentar caráter único, mas, sim, continuado, pois medidas podem ser tomadas e intervenções realizadas no intuito da preservação da vida. Segundo literatura especializada (Duruibe *et al.*, 2007 e Machado *et al.*, 2004), contaminações por metais tóxicos perduram por centenas de anos, o que ressalta o caráter prioritário e preventivo de monitoramentos para evitar ou mitigar maiores exposições com o tempo.

3.3. Solos: definições e funções ambientais

Conforme descrito na parte introdutória (página 4), esta dissertação encontra-se dividida em duas partes: monitoramento de chumbo em amostras de alimentos e ambientais de Santo Amaro e estudos acerca da migração de cádmio, chumbo, cobre e zinco em dois tipos de solos distribuídos na Bahia. Nesse contexto, esta parte da revisão destina-se à descrição geológica/ambiental dos solos, bem como ao fornecimento de subsídios teóricos para as discussões dos resultados sobre os testes adsorptivos realizados.

3.3.1. Descrição geral dos solos

Em conjunto com a água, depósitos minerais e florestas, os solos são considerados recursos essenciais para a vida na Terra (Uminho, 2009). Embora forme uma fina camada sobre a crosta terrestre, este compartimento possui importância crucial para a humanidade, visto que as mais antigas civilizações foram arruinadas ou realocadas devido à total destruição deste substrato, elemento básico para a existência dos povos (Wienhold *et al.*, 2004).

Os solos possuem quatro grandes componentes: minerais e matéria orgânica (fase sólida), água (fase líquida) e ar (fase gasosa). A proporção destes varia de solo para solo, devido a condições regionais, atividades agrícolas, bem como à existência ou não de cobertura vegetal. Adicionalmente a essas porções, a presença de organismos, de protozoários a roedores, completa o sistema com a melhoria da qualidade dos solos através de suas importantes atividades (Rocha *et al.*, 2004 e Resende, 1995).

Na fase sólida, os minerais encontrados basicamente na forma de silicatos formam sua principal fração, perfazendo um total de 45% (m/m), ao passo que a matéria orgânica contribui com apenas 5% (m/m). Os minerais, encontrados em pequenas dimensões, dividem-se em primários e secundários, sendo os primeiros advindos diretamente da estrutura da rocha original (rocha-mãe). Por sua vez, os minerais secundários são derivados das estruturas cristalinas primárias mediante ações intempéricas físicas, químicas e/ou biológicas. Como exemplo, pode-se citar a caolinita e gipsita originadas de reações de hidrólise do feldspato, um mineral primário presente em rochas como o granito (Rocha, *et al.*, 2004, Baird, 2002 e Resende, 1995). O componente orgânico do solo é constituído por materiais resultantes da atividade de síntese de microorganismos, reações químicas de decomposição parcial ou total, bem como degradação biológica de restos de animais/vegetais realizada por bactérias e fungos (Baird, 2002 e Rocha *et al.*, 2004).

Os minerais silicatados são formados por estruturas poliméricas nas quais a unidade fundamental é um conjunto tetraédrico de silício e oxigênio. Alguns polímeros apresentam cargas positivas, enquanto a maioria exhibe numerosas cargas negativas. Esses últimos, em alguns dos seus sítios, apresentam grande capacidade de adsorção para espécies como H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} , os quais neutralizam cargas negativas. Os referidos íons podem ser substituídos e/ou trocados por outros cátions em um processo denominado Capacidade de Troca Catiônica (CTC), o qual é considerado como o segundo fenômeno mais importante para a manutenção da vida no planeta (Resende, 1995 e Baird, 2002).

A granulometria das partículas minerais presentes na fase sólida do solo é dividida em duas classes: a grosseira, representada por partículas com tamanhos acima de 2 μm (silte e areia) e a fina composta por partículas com tamanhos inferiores a este valor (argila). Na fração grosseira, são encontrados os minerais primários capazes de fornecer nutrientes para as plantas, após processos de intemperização. Solos bastante intemperizados perderam quase que totalmente seu conteúdo de minerais primários, restando apenas frações argilosas. Deve-se ressaltar que as argilas são muito importantes porque disponibilizam elementos essenciais para as plantas, por intermédio de efetivas

trocas catiônicas (CTC tipicamente entre 1-150 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) advindas, dentre outros motivos, de consideráveis áreas específicas (5 a 800 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Resende, 1995).

A fração orgânica presente no solo é constituída por uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição resultantes da degradação química e biológica de restos de animais/vegetais e da atividade de síntese microbiana. Este material recebe o nome de húmus e apresenta coloração escura atribuída a três classes de substâncias: huminas, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, sendo as duas últimas mais solúveis devido à presença de grupos ácidos em suas estruturas. Uma diferença básica entre estes três conjuntos de macromoléculas se deve ao critério de solubilidade, pois os ácidos fúlvicos são solúveis em qualquer valor de pH, enquanto que os ácidos húmicos precipitam em $\text{pH} < 2$. A maior solubilidade dos ácidos fúlvicos é explicada pela presença de teores mais elevados de oxigênio, nitrogênio e enxofre e menor teor percentual de átomos de carbono. Notadamente os átomos de oxigênio estão presentes em grupos funcionais como $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$ hábeis em formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Em outro extremo de solubilidade, encontram-se as huminas totalmente insolúveis independentemente da concentração hidrogeniônica do meio (Rocha *et al.*, 2004).

As substâncias húmicas possuem estrutura química complexa, sendo assim classificadas como compostos heterogêneos. Essas, por serem mais resistentes à decomposição pelos organismos do solo, protegem os nutrientes essenciais de efeitos como lixiviação e imediata solubilização, liberando-os de forma gradativa (Baird, 2002 e Rocha *et al.*, 2004). Os compostos humificados distribuídos nos ecossistemas aquáticos e terrestres são a principal fonte de matéria orgânica do planeta, controlam as propriedades físico-químicas dos solos e sedimentos, a exemplo da grande capacidade de complexação de metais (Rocha *et al.*, 2004). Adicionalmente, possuem grande afinidade por compostos orgânicos e sua reatividade está relacionada, principalmente, com elevada quantidade de grupos funcionais como COOH , OH -fenólicos, OH -enólicos, OH -alcoólicos, $\text{C}=\text{O}$ de quinonas e hidroxiquinonas, e cetonas (Crespilho e Rezende, 2004).

Em função do vasto número de compostos oxigenados anteriormente citado, a capacidade de troca catiônica da fração orgânica do solo (podendo atingir $400 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) torna-se bastante significativa, uma vez que os solos podem atuar como sorvedouros, auxiliando na adsorção de materiais poluentes, retendo-os, imobilizando-os, além de estabilizá-los em seus sítios adsortivos (Bronick e Lal, 2005). Contudo, variações ambientais, como mudança de pH, disponibilizam estes contaminantes com a conseqüente incorporação dos mesmos na cadeia alimentar.

A fase líquida, também conhecida como solução do solo, contribui com 25% da composição volumétrica desses ecossistemas e é considerada um meio imprescindível para o fornecimento de nutrientes às plantas. Uma vez que os processos químicos e biológicos ocorrem neste compartimento, o mesmo se constitui no principal meio de transporte de materiais no solo (Resende, 1995 e Rocha *et al.*, 2004).

Além da presença de águas subterrâneas, os solos adquirem água da precipitação pluviométrica. Inicialmente, a chuva pode infiltrar-se nas camadas dos solos, trazendo consigo inúmeras substâncias e elementos químicos que foram absorvidos do ar pelas gotas de água. A lixiviação de espécies químicas para os depósitos aquáticos subterrâneos ocorre também se determinado solo estiver poluído por descartes industriais, domésticos, hospitalares e agropecuários. Deve-se salientar que, ao percolar as camadas mais internas dos solos, o destino de íons e moléculas nem sempre compreende as águas subterrâneas. Dessa forma, tais espécies são transportadas até as raízes das plantas, a partir dos poros dos solos, e incorporadas às estruturas dos tecidos vegetais. Quanto maior a interconexão dos espaços vazios, maior o movimento da água dentro dos solos, proporcionando grande disponibilidade de nutrientes para a captação pelas plantas através de suas raízes (Bronick e Lal, 2005).

Os solos, como qualquer material, apresentam valores de saturação hídrica, cuja extrapolção promove o escoamento da água sobre sua superfície, ocasionando erosão. Nestas situações, partículas dos solos enriquecidas com espécies químicas tóxicas migram para corpos de água e propagam o efeito da poluição (Rocha *et al.*, 2004).

A composição da fase líquida dos solos não é fixa e alterações acontecem em função da troca iônica na interface água/superfície das partículas da fase sólida, notadamente naquelas com diâmetros menores. A referida permuta é potencializada em função da acidez do solo, medida pelo seu pH. O gás carbônico advindo da atmosfera, respiração das raízes e pequenos animais, bem como da decomposição microbiológica da matéria orgânica, contribui para que a maioria dos solos seja levemente ácida, o que auxilia na liberação de espécies que se encontram nas superfícies das argilas (Uminho, 2009 e Rocha *et al.*, 2004). Com isso, a relação existente entre o crescimento das plantas e o pH do solo é considerada relevante, uma vez que os nutrientes essenciais são disponibilizados em quantidades adequadas, somente se a concentração hidrogeniônica do meio for apropriada (Bronick e Lal, 2005).

Além das frações sólida e líquida, os 25% restantes da composição do solo pertencem à sua porção gasosa, a qual apresenta constituição qualitativa semelhante à da atmosfera por encontrar-se em contato com ela. Esta característica é refletida pela presença dos gases nitrogênio, oxigênio e carbônico, sendo representados pelos respectivos percentuais volumétricos: 78%, 19% e 0,9%. Na atmosfera, os gases O₂ e CO₂ encontram-se com percentuais de 21% (v/v) e 0,03% (v/v) (Luchese *et al.*, 2002). Os gases presentes no solo, ao se locomoverem, o fazem por efusão através de espaços vazios entre partículas e/ou aglomerados destas. Os referidos interstícios de tamanhos diversos são classificados em macro e micro, tendo o diâmetro de 60 µm como limite (Bronick e Lal, 2005).

Embora a composição dos gases esteja definida em termos percentuais, a mesma é considerada variável. A quantidade de matéria orgânica, bem como a intensidade de suas reações de ordem química e biológica, juntamente com a respiração das raízes e outros seres vivos, exigem consumo variável de oxigênio. O mesmo raciocínio pode ser estendido para a liberação de dióxido de carbono (Luchese *et al.*, 2002 e Rocha *et al.*, 2004).

Pelo fato dos gases e a solução do solo ocuparem os interstícios da fase sólida, uma maior ou menor composição de água nestes espaços promoverá um acúmulo ou deficiência de gases. Um exemplo da competição das fases

líquida e gasosa pelas vacâncias da fase sólida é observado nos chamados solos hidromórficos, os quais possuem percentuais de água bastante elevados, devido à porosidade reduzida. Em tais circunstâncias, observa-se baixo percentual de oxigênio, tornando-os anaeróbico e, em consequência, comprometendo o desenvolvimento de várias espécies de animais e vegetais. Baixos teores de oxigênio nos solos induzem acréscimos nas concentrações de espécies reduzidas, a exemplo do metano e também íons ferrosos e manganosos, sendo os últimos capazes de intoxicar a biota (Resende, 1995). Em contrapartida, solos com poros de elevado diâmetro (arenosos) tendem a escoar grande parte da fase líquida com o favorecimento da difusão de gases. Em consequência desta maior difusão gasosa, todo e qualquer processo de respiração dos organismos vivos ali atuantes é facilitado (Lindsay, 1979 e Bronick e Lal, 2005).

Frente à complexidade dos solos, percebe-se que diferenças nestes ecossistemas podem ocorrer em termos das proporções volumétricas de suas fases, como também de agentes externos: relevo, clima e tempo de permanência no ambiente. Assim, solos localizados em terrenos acidentados tendem a permanecer pouco tempo na paisagem em função dos processos erosivos, notadamente se a cobertura vegetal nativa for retirada por atividades antropogênicas. Estes solos são rasos (próximos à rocha mãe) e com grande fertilidade. Por outro lado, aqueles que se originaram em terrenos planos apresentam ótimas condições de drenagem, são profundos (maior tempo de permanência no ambiente) e altamente intemperizados, ou seja, com escassez de nutrientes (Resende *et al.*, 2002).

Os fatores externos acima delineados induzem a características bastante peculiares, como, por exemplo, alto teor de argila em horizontes intermediários de solos rasos e pequena diferenciação de horizontes de solos profundos, como os Latossolos. Os horizontes são definidos como camadas adjacentes dos solos com diferenciação visual e química de suas propriedades.

Desse modo, a presente dissertação avaliou os perfis adsorptivos de dois solos com diferenças marcantes, principalmente no teor de argilas, a saber: Luvissole crômico, mais argiloso, e Neossolo regolítico, com menor teor de

argila, frente ao comportamento adsorptivo das espécies Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos, reagentes e materiais para coleta

O quadro 1 contém a descrição dos equipamentos utilizados.

Quadro 1: Descrição dos equipamentos utilizados

Equipamento	Marca (Procedência)	Modelo
Espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado	VARIAN (Austrália)	Vista-PRO
Espectrômetro de absorção atômica com chama	VARIAN (Austrália)	SpectrAA-220
Forno mufla	QUIMIS (Brasil)	D-21
Medidor de pH e condutividade elétrica de bancada	DIGIMED (Brasil)	DM-31
Medidor portátil de oxigênio dissolvido	LUTRON (EUA)	DO-5510
Mesa agitadora horizontal	NOVA ÉTICA (Brasil)	109
Purificador de água	BRANSTEAD (EUA)	EASYPure RF

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, da marca Merck (Alemanha) e Vetec (Brasil), ao passo que todos os frascos empregados nas coletas foram previamente lavados em banho de HNO₃ 10% (v/v) e posteriormente enxaguados com água ultra-pura (18,2 MΩ cm⁻¹), também usada para o preparo de todas as soluções e brancos analíticos.

4.2 Descrições da área estudada e etapas de amostragem

O rio Subaé nasce na lagoa de mesmo nome (considerada área periférica), no município de Feira de Santana. O Subaé passa pelo arraial de Limoeiro, São Gonçalo dos Campos, Campinhos, recebe o riacho de Itaquirí e adentra em Santo Amaro, onde os afluentes Traripe e Sergi Mirim encontram-no. Este rio atravessa Santo Amaro e encontra-se com o rio Pitinga recebendo o nome de Sergipe do Conde, o qual desemboca ao norte da Baía de Todos os Santos, entre a cidade de São Francisco do Conde e a Ilha Cajaíba. Na cidade de Santo Amaro, embora sua importância histórica e econômica seja reconhecida por toda a população local, o Subaé apresenta um gradativo e intenso processo de degradação. Após sofrer influência de inúmeros processos produtivos e ocupação desordenada do espaço urbano em seu entorno, o fornecimento de peixes, considerado um importante alimento para os habitantes desse município, foi drasticamente reduzido (ANAP, 2004 e Hatje *et al.*, 2006).

A figura 1 ilustra o percurso do rio Subaé por cidades do Recôncavo Baiano.



Figura 1: *Percurso do Rio Subaé*

[<http://www.amigosdanatureza.org.br/noticias/306/trabalhos/78.EA-1.doc> (site acessado em 18/12/2008)].

No intuito de estabelecer os pontos de amostragem no referido rio, realizou-se uma expedição de reconhecimento em novembro de 2006 para que os locais mais críticos em termos de poluição fossem identificados. Os três pontos de amostragem foram escolhidos a partir de conversas com ex-

trabalhadores da fábrica, no intuito de abranger áreas que foram poluídas no passado, pelas atividades de fundição, e áreas que continuam a receber dejetos domésticos e/ou comerciais. Assim, o ponto 1 localiza-se a montante das antigas instalações da COBRAC, ao passo que o ponto 2 está bem próximo da fábrica. Por sua vez, o ponto 3 situa-se no centro da cidade em uma região de feira livre, com intenso despejo de esgotos domésticos e de um açougue. A distância aproximada entre os pontos 1 e 2 é de 500 m. O segundo e terceiro pontos distam cerca de 2,5 km. A figura 2 permite a visualização dos pontos de amostragem.



Ponto 1



Ponto 2



Ponto 3

Figura 2: Pontos de amostragem de água e sedimentos superficiais do rio Subaé.

As coletas das amostras de água e sedimentos superficiais, destinadas ao monitoramento desse trecho do rio Subaé, ocorreram num período compreendido entre os meses de novembro de 2007 e julho de 2009. Dez campanhas amostrais foram realizadas (Quadro 2), no intuito de observar os compartimentos aquáticos de interesse nas diferentes estações do ano. As datas das coletas foram estabelecidas com base na disponibilidade de veículos do Departamento de Ciências Exatas e da Terra da UNEB ou de veículo particular.

Quadro 2: Datas das campanhas amostrais.

Campanha amostral	Data
Reconhecimento dos sítios de amostragem	11/2006
1 ^a	11/2007
2 ^a	03/2008
3 ^a	06/2008
4 ^a	08/2008
5 ^a	09/2008
6 ^a	11/2008
7 ^a	02/2009
8 ^a	04/2009
9 ^a	06/2009
10 ^a	07/2009

As amostras de alimentos coletadas para posterior quantificação de chumbo foram: acerola, alface, aipim, banana, couve, hortelã, lima, mamão, ovos de galinha (casca e gema), pimentão e quiabo. As coletas foram realizadas ao norte, leste, sul e em frente à antiga instalação da COBRAC, bem como em uma horta localizada em uma rua que dá acesso direto às ruínas da metalúrgica.

Estas amostras foram recolhidas em sacos plásticos durante o transporte até o laboratório e, em seguida, foram armazenadas em geladeira (4°C) até as etapas de preparo e análise (Jordão *et al.*, 2002a). O armazenamento em geladeira foi também adotado para os procedimentos descritos a seguir.

As amostras de água, destinadas à quantificação total de Pb(II), foram coletadas em recipientes de polietileno às margens do rio, acidificadas com algumas gotas de HNO₃ 14 mol L⁻¹ até pH próximo de 1 e condicionadas em caixa de isopor contendo gelo.

Os sedimentos superficiais foram amostrados nas margens, visto que tais ambientes favorecem o acúmulo mais representativo de material (Cotta *et al.*, 2006). As amostras foram coletadas manualmente, acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas em caixa de isopor contendo gelo até a chegada no laboratório.

4.3. Procedimentos de análise

As análises de todas as matrizes, conforme descritas a seguir, foram conduzidas em triplicata. Os procedimentos contidos nos itens 4.3.1 a 4.3.3 foram totalmente seguidos ou ligeiramente adaptados de Jordão *et al.* (2002a), para a decomposição total das amostras de água de rio, Jordão *et al.* (2007), no tocante à decomposição de tecidos vegetais, e Cotta *et al.* (2006), para a extração de chumbo trocável em sedimentos superficiais.

4.3.1. Amostras de alimentos

As amostras de alimentos selecionadas, após permanecerem em geladeira para conservação, foram lavadas com água destilada, para a retirada de partículas em suas superfícies. Em seguida, através de um processo de secagem a 80 °C, em estufa, as matrizes foram completamente desidratadas. A temperatura de secagem não ultrapassou os 80 °C, no intuito de evitar a perda de chumbo por volatilização. As amostras previamente secadas foram trituradas em liquidificador doméstico e, em seguida, partículas ainda com tamanhos consideráveis foram removidas. Após este procedimento, as amostras foram acondicionadas em recipientes de polietileno, os quais foram devidamente lacrados, evitando assim uma possível absorção de umidade, a qual poderia promover a deteriorização dos tecidos vegetais.

Para a decomposição das matrizes alimentares, 10 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ foram adicionados a 500 mg de amostra previamente seca e triturada. Os sistemas foram deixados em repouso à temperatura ambiente por aproximadamente 14 horas e, posteriormente, aquecidos a uma temperatura de 80 °C em chapa aquecedora até quase secura. Num segundo momento, mais 10 mL do mesmo ácido foram adicionados aos béqueres os quais foram submetidos às mesmas condições descritas anteriormente. Com uma quantidade bastante reduzida de amostra, quatro adições consecutivas de 1 mL H₂O₂ a 30% (v/v) foram conduzidas perfazendo um total de 4 mL. Deve-se ressaltar que, entre as adições de peróxido, os béqueres eram retirados da chapa, resfriados e, somente então, novamente acrescidos de mais peróxido. Em uma etapa final, o volume foi aferido com água desionizada para 10 mL, sendo as soluções obtidas armazenadas em frascos de polietileno (a 4 °C) até o momento das análises por espectrometria de emissão ótica por plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES), no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. O procedimento para a decomposição da lima diferiu dos demais, apenas no aspecto de que o suco da referida fruta foi digerido e partes do bagaço não foram consideradas.

O espectrômetro de emissão ótica foi operado com 1300 W de potência de medida e radiofrequência de 40 MHz. O comprimento de onda de 220,353

nm foi empregado para a quantificação de chumbo nas matrizes alimentares. A calibração do equipamento foi realizada com curva analítica empregando padrões aquosos em concentrações variando de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹ a partir de soluções padrões estoque a 1000 mg L⁻¹.

4.3.2. Amostras de água e sedimento

No momento das coletas, em cada ponto e diretamente na água do rio Subaé, foram medidos valores de oxigênio dissolvido pela imersão de sonda portátil apropriada diretamente na água, em profundidades inferiores a 10 cm. Após cada medida, a sonda era lavada com água ultra-pura. Por outro lado, as medidas de pH e condutividade elétrica foram realizadas utilizando um medidor de bancada. Em todas as situações, os equipamentos (Quadro 1) foram operados de acordo com recomendações dos fabricantes.

A decomposição total de amostras de água de rio foi conduzida pela adição, a 25 mL de amostra, de 5 mL de HNO₃ 14 mol L⁻¹ e 5 mL de HClO₄ aproximadamente 12 mol L⁻¹, prosseguindo-se o aquecimento em chapa aquecedora (70°C) até quase *secura*. Esta operação foi repetida mais uma vez e o volume foi aferido com água desionizada para 25 mL (Jordão *et al.*, 2002a). Anteriormente à decomposição ácida total, as amostras foram pré-concentradas por um fator de cinco vezes, mediante evaporação em chapa aquecedora ajustada para 60°C. Após o término das decomposições, as amostras foram filtradas em papel quantitativo, recolhidos em frascos de polietileno e estocadas em geladeira (4°C) até o momento da análise por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), para quantificar as concentrações de chumbo. As análises por FAAS foram efetuadas no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa (UFV, Viçosa-MG).

As amostras de sedimento foram secadas em estufas a 80°C até massa constante. Esta temperatura foi adotada para evitar perdas de chumbo na matriz, uma vez que o mesmo pode ser volatilizado a temperaturas superiores à utilizada no processo de secagem. Em uma etapa seguinte, transferiram-se as amostras de sedimento para recipientes de vidro, os quais foram

devidamente lacrados com *parafilm* para evitar absorção de umidade. A extração de chumbo trocável foi efetuada por intermédio da agitação de 1,0 g de sedimento finamente dividido (0,053 mm) com 25 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, durante 2 h, a 200 rpm, na temperatura ambiente (cerca de 28°C) e em mesa de agitação horizontal (Cotta *et al.*, 2006).

O espectrômetro de absorção atômica com chama foi operado com fluxo de acetileno a 2,0 L min⁻¹ e de ar comprimido a 10,0 L min⁻¹. O comprimento de onda empregado para a determinação de chumbo foi de 283,306 nm, ao passo que a calibração do equipamento foi feita com curva analítica em concentrações variando de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹, a partir de soluções padrões estoque de 1000 mg L⁻¹.

4.3.3 Caracterização dos solos e testes adsortivos

As amostras de solos empregadas em todos os testes adsortivos foram previamente secadas em estufas a 80°C, até massa constante. Não houve controle do tamanho de partículas, no intuito de simular processos adsortivos naturais.

As etapas de caracterização dos solos foram conduzidas mediante análises do teor total de matéria orgânica e granulométrica. Para tanto, foram adotados os procedimentos descritos a seguir.

A quantificação do teor total de matéria orgânica e a avaliação granulométrica (teor percentual de areia, silte e argila) foram conduzidas no laboratório de Física do Solo, pertencente ao Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da UFV. Na primeira análise, as amostras de solos foram calcinadas em forno mufla a 600°C por seis horas, em cadinhos de porcelana. Por sua vez, a análise granulométrica foi conduzida de acordo com as normas da ABNT (1984).

Os testes adsortivos para cádmio, chumbo, cobre e zinco nos solos Luvisolo crômico e Neossolo regolítico foram realizados de acordo com as seguintes etapas: escolha do melhor pH de adsorção, avaliação de aspectos cinéticos e construção de curvas de saturação.

No intuito de avaliar a influência da concentração hidrogeniônica sobre a retenção dos íons Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), procedeu-se a agitação de 50 mg de cada solo com 50 mL de solução individual de cádmio, chumbo, cobre ou zinco a 10 mg L⁻¹. Para o chumbo, as soluções foram agitadas durante 2 horas com o pH variando de 1 a 6. Para os elementos cádmio, cobre e zinco, foram testados, apenas, valores de pH entre 4 e 6, mantendo-se o tempo de 2 horas.

Uma vez estabelecidas as condições de pH para a maior retenção dos íons acima citados, avaliou-se a importância do tempo de agitação mecânica sobre o processo adsorptivo. Para tanto, 50 mL de soluções individuais de cada elemento, a 10 mg L⁻¹, em seus respectivos valores de pH anteriormente definidos, foram colocados em contato dinâmico com 50 mg de solo, em períodos de tempo compreendidos entre 0,5 e 10 horas. Nos experimentos sob agitação, foi adotada uma velocidade de rotação igual a 200 rpm. As proporções entre massa de íon metálico e solo foram retiradas do trabalho de Slavek *et al.* (1982).

Após o estabelecimento das melhores condições de pH e tempo de agitação, procedeu-se à construção de curvas de saturação. Novamente, 50 mL de soluções individuais de Cd(II), Cu(II), Pb(II) ou Zn(II), em uma faixa de concentrações (2 a 20 mg L⁻¹) foram submetidas ao contato dinâmico com 50 mg de cada solo a fim de avaliar o perfil de saturação dos quatro íons avaliados. Os perfis de saturação dos dois tipos de solos frente aos íons investigados foram obtidos pela construção de gráficos, tendo nas ordenadas, a massa adsorvida dos metais e, nas abscissas, a massa adicionada dos analitos, ambas expressas em miligramas.

Após os diferentes testes adsorptivos descritos nos parágrafos anteriores, todos os sobrenadantes foram filtrados em papel de filtro qualitativo, recolhidos em frascos de polietileno e armazenados em geladeira (a 4°C) até o momento da quantificação dos íons estudados por FAAS em seus respectivos comprimentos de onda: Cd ($\lambda = 228,8$ nm), Cu ($\lambda = 324,7$ nm), Pb ($\lambda = 217,0$ nm) e Zn ($\lambda = 213,9$ nm). Uma chama de ar-acetileno foi empregada, estando as vazões de fluxo de ambos os gases reguladas de acordo com recomendações do fabricante, as quais já foram mencionadas no primeiro

parágrafo da página 31. As referidas análises também foram realizadas na UFV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Quantificação de chumbo em matrizes alimentares

Conforme descrito no item 4.2, as amostras de alimentos (acerola, alface, aipim, banana, couve, hortelã, lima, mamão, mostarda, ovos de galinha, pimentão e quiabo) foram coletadas e analisadas com o objetivo de investigar a real situação enfrentada pela população do município de Santo Amaro, no tocante às condições alimentares após o encerramento, em 1993, das atividades da COBRAC. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 1.

Tabela 1: Concentrações de chumbo (mg kg^{-1}) em amostras de alimentos.

Alimento	Concentração
Acerola (<i>em frente à fundição</i>)	< LOQ*
Alface (<i>horta doméstica</i>)	$1,7 \pm 0,01$
Aipim (<i>região sul</i>)	< LOQ*
Banana (<i>região leste</i>)	< LOQ*
Couve (<i>horta doméstica</i>)	< LOQ*
Hortelã (<i>horta doméstica</i>)	$3,1 \pm 0,4$
Lima (<i>região norte</i>)	< LOQ*
Mamão (<i>em frente à fundição</i>)	< LOQ*
Mamão (<i>região sul</i>)	< LOQ*
Mostarda (<i>horta doméstica</i>)	$1,4 \pm 0,3$
Casca de ovos de galinha	< LOQ*
Pimentão (<i>horta doméstica</i>)	< LOQ*
Quiabo (<i>horta doméstica</i>)	< LOQ*
Quiabo (<i>região norte</i>)	< LOQ*

*Limite de quantificação do método ($0,7 \text{ mg kg}^{-1}$).

Conforme tabela acima, as amostras de alface coletadas no quintal de uma residência, a mais de dois quilômetros da antiga fundição, apresentaram teores de chumbo entre 1,67 e 1,74 mg kg⁻¹, com média de 1,7 ± 0,01 mg kg⁻¹. Segundo Cozzolino (2005), a Portaria nº 15 do Ministério da Saúde (publicada em 13/03/1990) estabelece que a concentração de chumbo em tecidos de hortaliças não deve ultrapassar 0,5 mg kg⁻¹. Por sua vez, Sharma *et al.* (2009) reportam que o limite máximo estabelecido pela PFA dos EUA (do Inglês, *Prevention of Food Adulteration*), para a concentração de chumbo em vegetais, é de 2,5 mg kg⁻¹, ao passo que a União Europeia reduz este limite para 0,3 mg kg⁻¹. Com base nos valores referenciais adotados pelo Brasil e pela União Europeia, as amostras de alface analisadas apresentaram quantidades altas de chumbo em seus tecidos. Estas concentrações alarmantes podem ser devidas a vias de assimilação como solos e/ou água subterrânea, uma vez que as amostras foram devidamente lavadas em água desionizada. Este procedimento sugerido por dos Santos *et al.* (2009) visou à completa remoção de poeira aderidas nas superfícies das folhas e, portanto, deposições atmosféricas ocorridas no momento, ou anteriormente à coleta, não interferiram nos resultados.

Em termos comparativos, amostras de alface coletadas na Turquia apresentaram conteúdo de chumbo acima do limite estabelecido como aceitável (0,2 mg kg⁻¹), de acordo com o Código de Alimentos daquele país, mais rigoroso que o de outras nações europeias. A média e o desvio padrão associados aos teores de chumbo, na referida investigação, ficaram entre 0,9 ± 0,3 e 1,9 ± 0,5 mg kg⁻¹. Neste caso, a alta contaminação é provavelmente devida à água de irrigação, às características do solo utilizado para plantação e, também, ao tráfego intenso de estradas e rodovias que atravessam as áreas de plantio (Oymak *et al.*, 2009).

Na Alemanha, concentrações de até 87 mg kg⁻¹ de chumbo foram encontradas em vegetais cultivados em solos depositários de dois tipos diferentes de escória (vermelha e preta) e, portanto, configurando uma situação similar à observada em Santo Amaro. Embora os autores considerem a taxa de absorção da alface relativamente pequena frente às aquelas observadas em áreas não contaminadas (Bunzl *et al.*, 2001), ainda, assim, os valores encontrados

são preocupantes frente à alta toxicidade do chumbo. Outros estudos (De Temmerman and Hoenig, 2004) apontam a baixa absorção do chumbo pelos vegetais a partir de solo contaminado, sugerindo, assim, a deposição atmosférica como uma importante fonte de contaminação.

No caso da deposição atmosférica de partículas contaminadas com chumbo ou outras espécies, fatores externos como velocidade e direção dos ventos atuam decisivamente para a contaminação. Dessa forma, plantações relativamente próximas a áreas poluídas não são necessariamente afetadas pelo material particulado atmosférico. Outros mecanismos de contaminação podem ser mais eficientes, como é o caso de infiltrações e/ou escoamentos de águas de drenagem de minas ou depósitos de resíduos sólidos.

No intuito de justificar as concentrações de chumbo nas amostras de alface coletadas em Santo Amaro, torna-se necessário tecer uma discussão sobre a dinâmica de espécies químicas entre hidrosfera, atmosfera e litosfera. As considerações seguintes referem-se à ocorrência de fenômenos possivelmente presentes nessa cidade.

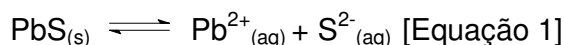
Conforme discutido na revisão de literatura, uma quantidade aproximada de 500000 toneladas de escória, contendo de 1 a 3% (m/m) em chumbo, foi parcialmente utilizada para pavimentação. Assim, grande parte da cidade encontra-se sobre 30 a 40 cm de resíduos sólidos, pelos quais passam tubulações do abastecimento público de água. Este fato seria relevante se o chumbo migrasse para a água e, portanto, chegasse às residências. Entretanto, a referida migração depende de dois fatores: existência de fissuras nas tubulações e presença de chumbo em uma forma disponível, visto que sais altamente insolúveis não são capazes de disponibilizar quantidades apreciáveis de cátions Pb(II). O primeiro fator é difícil de constatar, pois escavações para manutenção da rede acontecem em períodos irregulares de tempo, ao passo que o conhecimento da composição química da escória demandaria análises deste material, cuja realização não foi contemplada na presente dissertação. Porém, a literatura (Guimarães e Sígolo, 2008) indica que escórias oriundas de fundições do minério galena (PbS), na cidade de Adrianópolis-PR, contêm em média 34018 mg kg^{-1} de chumbo, um valor extremamente elevado para os

padrões ambientais brasileiros (ABNT-NBR 10.004, citado por Guimarães e Sígolo, 2008).

Deve-se notar que testes de lixiviação da escória de Adrianópolis-PR foram aplicados e revelaram teores de chumbo trocável menores que 0,5 mg por quilograma de resíduo. Dessa forma, percebe-se que esse metal não exibe disponibilidade apreciável a partir da escória. Outro aspecto relevante do trabalho de Guimarães e Sígolo (2008) reside no fato de que a geradora dos passivos ambientais na cidade paranaense é a mesma que causou os problemas de poluição em Santo Amaro, isto é, a Plumbum S/A.

Tavares (1990) informa que o minério utilizado na fundição de chumbo, em Santo Amaro, possuía composição predominante de PbS, além de quantidades menores de PbCO₃ (minério chamado de cerusita). Eventualmente a metalúrgica também utilizava minério de chumbo enriquecido proveniente do Canadá.

A alta concentração de PbS nas escórias explica a indisponibilidade do elemento chumbo para outros ambientes, visto que seu K_{ps} vale 10^{-27,51} a 25°C (Lindsay, 1979), indicando a necessidade de mudanças ambientais demasiadamente severas para deslocar o equilíbrio seguinte para a direita.



Em uma perspectiva química, somente a presença de agentes complexantes do chumbo e/ou acidez elevada poderiam ocasionar deslocamentos de grande extensão do equilíbrio. Ambas as situações são pouco prováveis em ambientes como o subsolo de uma cidade. Neste sentido, não é razoável considerar que o acúmulo de chumbo na alface tenha ocorrido em função do uso de água contaminada proveniente dos ductos de abastecimento.

Ainda no tocante à constatação da presença de chumbo em vegetais presentes em uma horta doméstica, aspectos da química de solos devem ser cogitados para apontar as causas mais possíveis. Neste sentido, transportes eólicos podem ter depositado grânulos de escória em diferentes áreas da cidade. A intensidade de deposição foi dependente da velocidade e direção dos ventos, bem como das dimensões das partículas. Por motivos idênticos

àqueles já abordados, a liberação de chumbo a partir de compostos pouco solúveis da matriz da escória é pouco provável, pelo menos nas condições naturais dos solos. Por outro lado, a existência de íons chumbo fracamente aderidos às partículas da fase sólida do solo, incluindo argilominerais e matéria orgânica humificada, é capaz de explicar a incorporação desse elemento nos tecidos vegetais.

A última argumentação fundamenta-se na capacidade de troca catiônica que todo solo possui, cuja definição encontra-se na revisão de literatura. O chumbo trocável nos solos tem sua origem associada ao período de pleno funcionamento da fundição, quando grandes quantidades de vapores (contendo chumbo e outras espécies tóxicas) eram lançadas na atmosfera. Segundo relatos da população local, esse período se caracterizou pela presença de névoas na cidade as quais sofriam condensação durante a noite. Portanto, parte dessa constante deposição atmosférica foi concentrada na superfície dos solos de Santo Amaro. Como o chumbo e seus sais possuem densidades altas, os vapores oriundos da fundição eram transportados somente por poucos quilômetros da fonte emissora (Bresciani Filho, 1997). Nos parágrafos seguintes, serão utilizados os argumentos supracitados no intuito de explicar parte dos resultados, para concentração de chumbo, em outros vegetais analisados.

Medidas realizadas em mostarda e hortelã, coletadas na mesma área da alface, apontaram quantidades totais de chumbo iguais a $1,4 \pm 0,4$ e $3,1 \pm 0,4$ mg kg⁻¹, respectivamente. Estas concentrações são altas, comparando-as àquelas anteriormente mencionadas, à exceção da PFA. Novamente, deve-se considerar que as referidas amostras foram limpas em água desionizada corrente, o que implica na ausência de contribuições atmosféricas nas concentrações finais de chumbo. Em última análise, isso significa que a concentração detectada desse elemento é oriunda de vias absorptivas do solo e/ou de águas subterrâneas. Comentário semelhante pode ser atribuído a todas as discussões posteriores de análises dos vegetais, visto que todos eles foram submetidos ao processo de lavagem.

Nas matrizes de acerola e quiabo (em frente à antiga metalúrgica), aipim, lima e quiabo (região norte), banana (região leste), aipim e mamão

(região sul), bem como couve, pimentão e quiabo (horta doméstica anteriormente mencionada), os teores de chumbo ficaram abaixo do limite de detecção de $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes resultados não descaracterizam o quadro de poluição de Santo Amaro, uma vez que algumas variáveis como natureza física e química do solo dos locais de produção, direção e força dos ventos, exposição da área superficial das plantas, bem como o metabolismo destas (Sharma *et al.*, 2009), além das estações do ano, não foram consideradas por não se tratarem da temática deste trabalho.

Um fato interessante e que reforça as afirmações acerca das propriedades dos solos está na comparação dos resultados advindos das duas amostras de mamão, uma ao norte e outra ao sul da antiga metalúrgica. Enquanto a primeira exibiu teores preocupantes de chumbo, a segunda enquadrou-se nas normas de qualidade alimentar. Em relação à complexidade das naturezas física e química dos solos citadas por Sharma *et al.* (2009), vale mencionar que a cidade de Santo Amaro possui, segundo mapeamento da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2009), onze tipos de solos com características bem distintas entre si. Desse modo, existem solos variando desde aqueles com teores significativos de argila até os de composição química predominantemente constituída por areia. A influência do tipo de vegetal é observada ao comparar os teores de chumbo em alface e hortelã, ambos cultivados na horta doméstica, com aqueles encontrados em couve e quiabo procedentes do mesmo local.

Quanto aos ovos amostrados em uma pequena propriedade próxima da antiga COBRAC, as concentrações de chumbo na casca foram inferiores ao limite de detecção ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$). Como as galinhas viviam livres para ingerir partículas da própria escória, o fato de não se ter encontrado concentrações de chumbo detectáveis nos ovos reforça as discussões anteriores acerca da indisponibilidade desse metal nos resíduos sólidos da metalúrgica desativada.

Um estudo realizado na Turquia avaliou diversos elementos traço, incluindo chumbo, nos produtos derivados de galináceos, entre eles, os ovos. Os valores encontrados foram de $0,01 \pm 0,001$ e $0,10 \pm 0,010 \text{ mg kg}^{-1}$ do elemento indicado na clara e gema do ovo, respectivamente (Uluozlu, *et al.*, 2009). O máximo permitido para a ingestão diária de chumbo compreende $0,21$

mg para cada 60 kg de massa corpórea (Sharma *et al.*, 2009), classificando os ovos analisados como potenciais fontes de intoxicação humana. No trabalho de Uluozlu *et al.* (2009), os ovos foram coletados em mercados da cidade de Tokat e, dessa forma, torna-se difícil estabelecer alguma relação com as condições ambientais da região de produção dessas matrizes.

Estudos em ovos de galinha produzidos na Bélgica indicaram reduzidas concentrações de chumbo nessas matrizes (Waegeneers, *et al.*, 2009a). Segundos os autores, tal observação está relacionada à grande quantidade de gordura presente na gema, a qual não apresenta afinidade pelo chumbo. Entretanto, as explicações dados por Waegeneers, *et al.* (2009a) não explicam os teores observados no trabalho de Uluozlu *et al.* (2009), citado no parágrafo anterior.

Outros trabalhos acerca de ovos apontaram altos níveis de concentração de chumbo. Os valores apresentaram-se numa escala de 0,37 a 0,47 mg kg⁻¹ (peso fresco). Dentre as possibilidades levantadas para explicar a referida contaminação, destaca-se a deposição de material particulado contendo chumbo nas plantas, as quais servem de alimento para galinhas (Waegeneers, *et al.*, 2009b).

5.2. Estudos de monitoramento da água e sedimentos superficiais do rio Subaé

5.2.1. Monitoramento de parâmetros físico-químicos de amostras de água

As águas do trecho estudado do rio Subaé são classificadas como pertencentes à classe 3 de águas doces, a qual, segundo a resolução nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de março de 2005, destina-se a: abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário e dessedentação de animais. Para águas com essa classificação, os padrões de qualidade estabelecem uma faixa de pH entre 6,00 e 9,00 e concentrações de oxigênio dissolvido não inferiores a 4,0 mg L⁻¹.

Ao analisar os valores de pH encontrados nos três pontos de amostragem, durante as dez coletas realizadas (30 medições), estes apresentaram variações entre 5,10 e 7,60. De acordo com o intervalo estabelecido pela resolução do CONAMA, quatro medidas ficaram abaixo do valor mínimo estabelecido. Esta situação ocorreu apenas no ponto 3 com os seguintes valores: 5,7; 5,7, 5,1 e 5,7 nos meses de março, junho e setembro de 2008 e julho de 2009, respectivamente. O ponto 3 está localizado no centro de Santo Amaro, próximo a uma feira livre. Neste local, descartes de alimentos, resíduos produzidos na própria feira, bem como restos de animais e sangue advindos de um açougue, são despejados diretamente neste ponto do rio. Além disso, os descartes domésticos são diretamente descartados neste local. Esta condição levemente ácida, mesmo que próxima do limite inferior do CONAMA, deve ser atribuída à decomposição microbiológica dos materiais orgânicos descartados, com a consequente liberação do CO₂ e ácidos orgânicos fracos.

Desde que os potenciais hidrogeniônicos discordantes da legislação assumiram valores próximos da neutralidade, não é razoável assumir que houve derramamento, no momento das coletas, de efluentes ácidos oriundos de depósitos da antiga fundição de chumbo. Os valores encontrados nos pontos 2 e 3 estão localizados a montante desta feira livre, justificando a normalidade em relação à resolução ambiental. Deve-se considerar que tal afirmação não descarta a existência de despejos ácidos em regiões a montante e mais distanciadas dos pontos de coleta, visto que o efeito de diluição se encarregaria de diminuir a concentração hidrogeniônica.

Em termos comparativos, cita-se o estudo realizado num trecho do rio Imbassaí, o qual atravessa o município de Dias D'Ávila-BA, entre os meses de janeiro de 2005 e julho de 2006. Este trabalho foi motivado porque a referida cidade se localiza próxima ao Pólo Petroquímico de Camaçari, do Centro Industrial de Aratu e de inúmeras praias visitadas por turistas de diversas localidades. Dentre os valores de pH encontrados, apenas dois deles (9,2 e 9,8), nos meses de outubro de 2005, excederam o limite superior de 9,0, os quais foram considerados pelos autores como dentro dos limites estabelecidos pela resolução vigente (Gomes *et al.*, 2007).

Ornelas (2008) verificou que amostras de água monitoradas em cinco pontos de amostragem do rio Jacuípe, na região de foz em Camaçari-BA, exibiram pH dentro dos limites estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA. Este estudo foi motivado pela importância econômica do rio Jacuípe e pelo constante crescimento populacional e/ou industrial em suas margens.

A qualidade das águas do rio Ribeira do Iguape, no município de Registro-SP, foi analisada durante os meses de janeiro a dezembro de 2007, visto que nessa localidade é desenvolvida uma atividade extrativista de areia (Leonardo *et al.*, 2008). Os valores encontrados apresentaram uma média de pH igual a $7,28 \pm 0,30$ durante o período de investigação. Esta medida indica que a água do rio encontra-se dentro dos valores normais para desenvolvimento da vida aquática, segundo a resolução 357 do CONAMA. Assim, o extrativismo de areia não havia comprometido, até o período das coletas, a qualidade física e química da água no trecho investigado. Avaliações periódicas devem ser realizadas no sentido diagnosticar possíveis impactos ambientais causados por essa atividade, uma vez que, efeitos de ressuspensão de material sedimentado (Rybicka *et al.*, 2005) podem acarretar exposição de material orgânico e, conseqüentemente, aumentar a acidez deste corpo d'água através da liberação de ácidos orgânicos fracos pela ação de microrganismos aeróbicos.

O rio Timbuí, localizado no município de Santa Teresa-ES, considerado um dos principais recursos hídricos daquela localidade, apresentou valores de pH entre 7,0 e 7,5. Embora esta faixa de pH esteja dentro do limite estabelecido pelo CONAMA, o Ministério da Saúde, através da Portaria nº 518/04 de 25 de março de 2004, considerou a água do rio Timbuí fora dos padrões de qualidade para o consumo humano (Mauri *et al.*, 2007). Segundo Cerqueira (1996), valores de pH acima de 7,0 são bastante favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos, justificando, assim, o maior rigor do Ministério da Saúde.

No ano de 2007, Gonçalves e Mendonça (2007) realizaram um estudo nas bacias dos rios Tubarão, Urussanga e Araranguá, localizadas ao sul do estado de Santa Catarina, a fim de avaliar os impactos causados pela produção de carvão na cidade de Criciúma. Estas águas destinavam-se ao

abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e parques; jardins; campos de esporte (com os quais o público possa vir a ter contato direto), à aquicultura e à atividade de pesca. Os valores de pH encontrados apresentaram-se numa faixa de 2,0 a 4,5 totalmente fora dos padrões estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA. Os motivos da referida acidificação são devidos a águas de drenagem das minas, dispostas a céu aberto e subsolo, à emissão de material particulado e gases de origem ácida advindos da atividade mineradora. Os efluentes das minas de carvão, depois de processos de oxidação, resultam na formação de ácido sulfúrico, o qual diminui o pH das águas das bacias dos rios investigados. Junto a isso, o lançamento de compostos como SO_2 no ar atmosférico, derivados da exposição do carvão à atmosfera, retornam aos rios através da “chuva ácida” (Teixeira *et al.*, 2003). Nos parágrafos seguintes, encontram-se as discussões referentes aos resultados de oxigênio dissolvido.

As concentrações de oxigênio dissolvido (OD) nas águas do rio Subaé variaram entre 2,3 e 9,7 mg L^{-1} , nas dez coletas realizadas. Conforme anteriormente citado, valores superiores a 4,0 mg L^{-1} são apontados como ideais para uma boa qualidade de água, bem como para a manutenção desse ecossistema. De acordo com D’Almeida (1988), a falta de boa oxigenação nos corpos de água ocasiona, entre outros malefícios, deformidade nos filhotes de peixes, redução da velocidade de nado e diminuição na resistência a enfermidades. Deve-se considerar que os principais mecanismos responsáveis por quedas abruptas nos teores de OD são a decomposição aeróbica da matéria orgânica e a oxidação de substâncias inorgânicas reduzidas, como NO_2^- , SO_3^{2-} , entre outros (Esteves, 1998). No caso específico de Santo Amaro, a principal causa de diminuição nas taxas de OD compreende os esgotos biodegradáveis de origem doméstica e/ou comercial.

Neste trabalho, a maioria das coletas revelou teores de OD acima de 4,0 mg L^{-1} , indicando normalidade de oxigenação da água. O ponto 3 foi o único que apresentou teores de OD inferiores ao estabelecido pela resolução 357 do CONAMA, com os seguintes valores: 2,3; 3,7 e 3,9 mg L^{-1} . Conforme anteriormente discutido, as causas deste comportamento são as mesmas já

apontadas para os desvios de pH. Além de possuir maior carga poluidora de despejos orgânicos, o ponto 3 apresenta fluxo hídrico com menos correntezas que os encontrados nos outros dois pontos de amostragem. A baixa turbulência desfavorece a troca de O₂ entre a hidrosfera e atmosfera, visto que reduz a área de exposição da massa líquida.

Visivelmente, o ponto de amostragem 3 é muito degradado e esta condição permaneceu inalterada durante todo o trabalho de monitoramento. Dessa forma, não se pode considerar pelos resultados obtidos de OD acima de 4,0 mg L⁻¹ no ponto 3 tenham sido devidos a melhorias na região. Ao invés disto deve-se considerar que os aumentos nos teores de OD foram devidos à elevação do volume fluvial. Esta última argumentação fundamenta-se no fato de que determinadas coletas foram efetuadas em dias chuvosos, nos quais o Subaé estava com o nível bastante elevado. A seguir, encontram-se algumas informações de caráter comparativo.

Além de investigar o pH de um trecho do rio Imbassaí, Gomes *et al.* (2007) também avaliaram as condições de oxigenação em 3 dos 18 meses de monitoramento, encontraram algumas concentrações inferiores ao limite mínimo estabelecido para águas de classe 2 (5,0 mg L⁻¹ de OD) pelo CONAMA. Segundo os autores, reduções significativas no volume do rio, juntamente com um aumento dos descartes sanitários domésticos, podem estar relacionados às condições anômalas para as medidas realizadas nos meses de abril e dezembro de 2005 e maio de 2006. Frente aos resultados expostos no artigo de Gomes *et al.* (2007), foi considerada necessária a tomada de precauções no sentido de preservar o rio Imbassaí. Assim, recomenda-se a adoção de práticas de tratamento do efluente sanitário doméstico, o qual a médio e longo prazos poderá comprometer a vida aquática existente, além de causar impactos bastante negativos em atividades dependentes deste rio (turismo, por exemplo).

Os teores de oxigênio dissolvido encontrados no rio Ribeira do Iguape no município de Registro-SP, anteriormente citado (Leonardo *et al.*, 2008), apresentaram valores médios entre 7,49 ± 0,20 mg L⁻¹ e, portanto, dentro dos padrões para o desenvolvimento dos organismos aquáticos. Portanto, o trecho investigado ainda preserva boa qualidade hídrica, no que tange à preservação

da fauna e da flora. É importante ressaltar que, embora a extração de areia ainda não represente uma ameaça ao ecossistema avaliado, é uma atividade antrópica capaz de proporcionar sérios problemas ao longo do tempo.

Na cidade de Bauru (SP), em dezembro de 2004, foi realizado um estudo acerca da qualidade das águas do córrego de Vargem Limpa (Silva *et al.*, 2007). Este corpo aquático possui peculiaridades por atravessar uma reserva ecológica e, ao longo de seu curso, ser influenciado por atividades industriais da região, além de receber elevadas quantidades de esgoto doméstico. Valores de oxigênio dissolvido iguais a 1,29 e 2,86 mg L⁻¹ foram detectados em dois pontos amostrados, o que evidencia total discrepância com o limite do CONAMA. O primeiro valor supracitado de OD associa-se com o intenso recebimento de descargas orgânicas produzidas após a lavagem das jaulas de animais do zoológico municipal de Bauru, ao passo que o segundo é resultante do despejo direto de efluentes domésticos e industriais.

As águas do rio do Braço, objeto de estudo de Alves (2003), localizado na cidade de Joinville (SC), apresentaram alta toxicidade para algumas espécies de peixes. Em vista disso, investigações foram realizadas apontando para baixos teores de oxigênio dissolvido (1,0 mg L⁻¹) em um dos pontos de amostragem próximo a indústrias do tipo metalúrgico, têxtil, galvanoplástico e polimérico. Ainda, atividades domésticas e de prestação de serviços, como oficinas mecânicas e lavagem de automóveis em postos de combustível, contribuíram para a referida queda nas condições de oxigenação. Segundo a autora, os peixes utilizados para biomonitoramento morreram em menos de 8 horas de exposição à água do sítio poluído.

Ainda em termos dos parâmetros de qualidade hídrica, seguem considerações acerca da condutividade elétrica, oriunda da presença de sais dissolvidos na forma de íons dissociados eletroliticamente. Deve-se salientar que não existem padrões de qualidade estabelecidos pela resolução 357 do CONAMA referentes a esse parâmetro (Crepalli, 2007).

Nas amostras de água do rio Subaé, coletadas em Santo Amaro (BA) e objeto de estudo da presente dissertação, as menores e maiores medidas de condutividade elétrica foram de 160,8 e 4060 µS cm⁻¹, respectivamente. No

referido estudo, os baixos valores deste parâmetro indicam a inexistência de quantidades apreciáveis de íons na água dos pontos amostrados, ao passo que os números notadamente elevados representam alta concentração desses íons dispersos no local de coleta. Vale salientar que essas espécies iônicas podem ter suas origens vinculadas a atividades geológicas naturais (decomposição das rochas) e antropogênicas (descarga salina de residências, etc.), aumentando assim a carga de eletrólitos nos substratos aquáticos. Os maiores teores de sais dissolvidos foram encontrados no ponto 3, demonstrando coerência com o estado atual de degradação. Dessa forma, o rio Subaé mostra-se bastante crítico no ponto supracitado, uma vez que os descartes residenciais e da feira livre ocorrem diária e diretamente nesta localidade.

Crepalli (2007) concluiu que trechos utilizados do rio Cascavel (PR) pela população urbana e rural apresentavam valores diferenciados de condutividade elétrica. Nas zonas urbanas, as medidas de condutividade sempre foram mais elevadas (45000 a 70000 $\mu\text{S cm}^{-1}$) que aquelas observadas em áreas agrícolas, cujos valores variaram de 35000 a 50000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Esta constatação é justificada pelas intensas atividades antropogênicas e pelos descartes indevidos realizados pelos habitantes da zona urbana. Por outro lado, no trecho do rio utilizado pela população rural, grandes áreas de mata ciliar encarregam-se de proteger os solos contra possíveis erosões e carreamento de materiais para o rio. O autor observou que, em épocas de cheias, as concentrações de sais dissolvidos sempre são acrescidas em ambas as áreas, devido ao aumento da vazão do rio e conseqüente adição de compostos carreados das regiões marginais.

Em Gana, a condutividade das águas de dois rios, numa região sem atividade humana e com densa cobertura vegetal, foi analisada por Swaine *et al.* (2006). As análises foram realizadas nos períodos secos (entre dezembro e março) e chuvosos (entre abril e julho) e os valores médios encontrados foram de $90,4 \pm 9,9$ e $68,7 \pm 7,4 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivos às estações citadas. Neste caso, o autor considera que o efeito da diluição na estação chuvosa tem um efeito preponderante sobre o menor teor de íons dissolvidos avaliados nas águas coletadas. Swaine *et al.* (2006) ainda afirmam que o aumento do volume

hídrico dos rios estudados pode influenciar diferentemente para cada espécie iônica, com algumas delas aumentando suas concentrações (NO_3^- e Cl^-) e outras (SO_4^{2-} , Ca^{2+} e PO_4^{3-}) diminuindo-as.

Okonkwo e Mothiba (2005) avaliaram a condutividade elétrica de três rios da África do Sul e encontraram variações de 8130 mS cm^{-1} a 18250 mS cm^{-1} , para as estações seca e chuvosa, respectivamente. Neste estudo, a alta condutividade encontrada durante as estações chuvosas indica que cargas acentuadas de despejos urbanos foram introduzidas nos sistemas hídricos com a consequente compensação da quantidade de chuvas. Diferentemente das observações do trabalho de Swaine *et al.* (2006), o efeito de diluição não foi preponderante para uma maior dispersão das espécies lançadas no corpo d'água, revelando, assim, uma situação inadequada de preservação desse ecossistema.

A condutividade elétrica do rio Paraná (Presidente Epitácio, SP) foi estudada por Santos *et al.* (2005), os quais encontraram uma média $81,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ correspondente ao período mais chuvoso (setembro de 2000 até maio de 2001). Ao considerar que o valor supracitado foi obtido em uma estação de chuvas, observa-se, em relação a outros valores medidos ($49,0 - 57,0 \mu\text{S cm}^{-1}$), que o efeito de diluição não foi significativo. Deste modo, pode-se inferir que a condutividade de $81,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ está possivelmente relacionada ao assoreamento das margens do rio e pela ausência de mata ciliar nesta região altamente povoada. Nos próximos parágrafos, são apresentados dados referentes à concentração total de chumbo em águas fluviais, iniciando-se com os resultados obtidos nas coletas em Santo Amaro, objeto de estudo desta dissertação.

Em 100% das amostras coletadas no rio Subaé, as concentrações totais de chumbo foram menores que o limite de quantificação do método ($0,033 \text{ mg L}^{-1}$), o qual coincide exatamente com o máximo estabelecido pela resolução nº 357 do CONAMA. A cidade de Santo Amaro tem um histórico grave de poluição como anteriormente citado e, neste contexto, faz-se necessário uma avaliação periódica dos ecossistemas daquele município. Os valores encontrados para a concentração total de chumbo podem não refletir o nível de contaminação da cidade, visto que alguns fatores como a vazão do rio e o

efeito de diluição possivelmente contribuíram para um quadro de normalidade quanto ao parâmetro avaliado. Não se pode também negligenciar que a água é um compartimento altamente dinâmico, não oferecendo, assim, um quadro fiel da qualidade hídrica do Subaé. Tal argumentação se faz ainda mais pertinente após o fechamento da COBRAC, a qual era a responsável pela introdução direta de descartes altamente contaminados.

De acordo com ex-trabalhadores e moradores atuais de Santo Amaro, a antiga metalúrgica poluía o município de diversas formas, lançando rejeitos industriais diretamente no rio Subaé, através dos vapores expelidos durante as atividades realizadas, bem como a escória localizada a céu aberto, proporcionando uma poluição atmosférica através do chumbo presente no material particulado transportado pelos ventos.

Como exemplo de ecossistema aquático contendo teores preocupantes de chumbo total em suas águas, cita-se o rio Cabelo, em João Pessoa-PB. de Farias *et al.* (2007) avaliaram níveis totais de chumbo na água deste rio, obtendo resultados alarmantes na faixa de 0,05 a 0,06 mg L⁻¹ e, portanto, superiores ao permitido pelo CONAMA. Ainda, todos os valores encontrados ultrapassaram o limite de 0,01 mg L⁻¹ permitido pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (25/03/2004), responsável pela qualidade da água potável. Estas concentrações são um indicativo de que atividades antrópicas estão bastante atuantes na bacia do rio Cabelo. Desta forma, a utilização da água para consumo humano e outras finalidades estabelecidas para rios classe 3 não são aconselháveis. Paradoxalmente, as águas do rio Cabelo podem ser empregadas para irrigação, cujo teor máximo de chumbo para essa atividade é de 5,0 mg L⁻¹. Muito embora este limite esteja citado no trabalho de de Farias *et al.* (2007), o mesmo é muito tolerante, uma vez que o elemento chumbo compromete seriamente a saúde dos seres vivos, prejudica a biota existente e sofre bioacumulação.

O rio Odra, localizado entre Alemanha, Polônia e República Tcheca, possui um histórico de contaminação devido às inúmeras atividades presentes nesta região. Problemas ambientais de origem geológica, atividades industriais e agricultura, juntamente com mineração, metalurgia, entre outros, contribuíram para um quadro de degradação apontado por Rybicka, *et al.* (2005). Estes

autores avaliaram o Odra entre os períodos de novembro de 1997 a maio de 2000 e o resultado médio encontrado foi de $1,18 \pm 1,65 \mu\text{g L}^{-1}$ para a concentração total de chumbo. Apesar da grande variação de concentrações ao longo do período estudado, percebe-se que a qualidade das águas do rio Odra (relativa ao teor total de chumbo) encontra-se dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação ambiental polonesa. Em termos comparativos, os níveis totais de chumbo no referido rio estão também de acordo com a legislação brasileira.

O exemplo citado no parágrafo anterior reflete muito apropriadamente, que nem sempre, a situação real entre as condições ambientais de uma bacia hidrográfica e a qualidade da água, conforme anteriormente comentado para o rio Subaé. No caso específico do rio Odra, o qual percorre regiões altamente industrializadas, tal argumentação torna-se evidente.

A qualidade das águas da bacia do rio Paraopeba, localizado no Centro-Sul de Minas Gerais, foi analisada por Sabino *et al.* (2008). O interesse pela investigação deste rio fundamentou-se na grande concentração de atividades antropogênicas, incluindo mineração, indústrias têxteis, metalúrgicas, alimentícias e químicas, além de práticas agropecuárias. No entanto, esta bacia hidrográfica é utilizada para abastecimento doméstico e industrial, dessedentação de animais, pesca e piscicultura. As concentrações totais de chumbo variaram de 0,005 a 0,041 mg L^{-1} , o que indica alguns resultados acima do limite estabelecido pelo CONAMA para água doce classe 3. Desta forma, deve ser dada uma atenção especial à qualidade deste rio, para que o ecossistema local não seja prejudicado pelas atividades humanas. A seguir, inicia-se a discussão acerca dos teores disponíveis de chumbo nos sedimentos do rio Subaé, bem como relações comparativas com diversos outros estudos.

5.2.2. Monitoramento dos teores trocáveis de chumbo nos sedimentos superficiais do rio Subaé

Os teores de chumbo trocável encontrados nos sedimentos, nas dez coletas realizadas, apresentaram-se na faixa de $20,2 \pm 0,9$ a $293,5 \pm 13,9 \text{ mg kg}^{-1}$. As concentrações disponíveis estão representadas na tabela 2.

Tabela 2: Concentrações trocáveis de chumbo (mg kg^{-1}) em sedimentos do rio Subaé.

Pontos de Coleta	Amostragens									
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a
1	22,0	27,1	39,6	32,3	40,8	20,2	34,7	22,8	18,0	27,9
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,4	0,8	1,1	1,2	0,6	0,9	0,8	0,9	0,3	1,3
2	68,9	157,3	107,9	48,2	232,7	81,5	157,9	123,3	36,5	119,5
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	1,6	1,4	4,8	1,0	5,7	2,4	8,3	1,1	1,4	8,7
3	26,2	85,3	128,0	293,5	142,7	53,3	92,4	55,7	44,3	28,9
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,2	4,9	9,4	13,9	5,2	1,2	2,7	3,4	0,4	1,6

Ao analisar os valores apresentados na tabela acima, percebe-se que os teores de chumbo quantificados, em todos os pontos de amostragem, encontram-se abaixo do limite de 4800 mg kg^{-1} citado por Cotta *et al.* (2006) como máximo permissível em sedimentos. Contudo, Crommentuijn *et al.* (2000) estabelecem situação de alarme ambiental de um rio, quando seus sedimentos possuem concentrações disponíveis de chumbo acima de 132 mg kg^{-1} . Dessa forma, alguns pontos de amostragem revelaram condições de poluição preocupantes com níveis disponíveis de até $293,5 \pm 13,9 \text{ mg kg}^{-1}$.

A origem destes valores está vinculada à intensa atividade realizada pela COBRAC durante o seu funcionamento (até 1993), juntamente com diversas rotas de contaminação praticadas por essa metalúrgica. A disposição totalmente inapropriada da escória a céu aberto permitiu que correntes de vento espalhassem partículas contaminadas sobre grandes extensões da cidade. Essas práticas ambientalmente incorretas criaram um quadro de contaminação e/ou poluição de Santo Amaro, embora a situação atual apresente maior normalidade quando comparada à época de pleno funcionamento da COBRAC.

À exceção do ponto de coleta 1, os demais apresentaram grandes variações de concentração trocável de chumbo entre as amostragens. Este comportamento é justificado pelo fato dos sedimentos serem superficiais e, portanto, sujeitos a remoções e deposições constantes pela dinâmica da massa de água do rio. As mudanças de estações seca e chuvosa durante o ano intensificam o fenômeno de ressuspensão e/ou deposição. Observa-se no geral, que nos meses chuvosos (relacionar tabela 2 com quadro 2, página 27),

as concentrações trocáveis de chumbo nos sedimentos sofreram acréscimos consideráveis. Assim, pode-se inferir que as correntezas intensas promovem o revolvimento das camadas de superfície expondo, dessa forma, deposições mais antigas de chumbo.

Mais uma vez, cabe ressaltar a necessidade de estudos continuados na região avaliada pela presente dissertação, pois alterações de ordem física, química e biológica, podem biodisponibilizar o chumbo com o conseqüente comprometimento da biota e cadeia alimentar.

Cotta *et al.* (2006) afirmam a importância dos sedimentos nos ecossistemas aquáticos e sua funcionalidade no tocante ao fornecimento de um quadro fiel das reais condições de degradação de determinado corpo d'água. Esta afirmação é justificada pelo fato de que materiais de origem antrópica e geológica são depositados e retidos, por algum tempo, nos sedimentos.

O rio Betari, localizado no Vale do Ribeira em São Paulo, está inserido numa das últimas reservas de mata atlântica do estado, tendo sido, portanto, objeto de estudo de Cotta *et al.* (2006) em janeiro de 2003. A referida região sofreu, ao longo dos anos, intenso extrativismo mineral da galena argentífera. Ao analisar o sedimento do rio Betari ao longo de seu curso, os autores quantificaram altos níveis de chumbo em três dos pontos amostrados, com os seguintes teores disponíveis médios: 5281 ± 119 , 556 ± 6 e 371 ± 6 mg kg⁻¹. Vale ressaltar que, conforme anteriormente citado por Crommentuijn *et al.* (2000), concentrações de chumbo biodisponível entre 132 e 4800 mg kg⁻¹ são alarmantes e não podem ser negligenciadas. Com base nos valores referenciados apresentados, os sedimentos do rio Betari encontram-se bastante degradados e as justificativas estão relacionadas aos rejeitos produzidos pela mineradora, capaz de gerar escórias dispostas a céu aberto com possibilidades de lixiviação para o rio. Estas condições são bastante semelhantes às aquelas observadas na cidade de Santo Amaro, no ápice de funcionamento da COBRAC.

Especificamente para o rio Betari, que atravessa uma região naturalmente rica em chumbo, não se pode desconsiderar contribuições

naturais, embora as atividades antrópicas sejam as que mais contribuem para o quadro de poluição.

A bacia hidrológica mexicana formada pelos rios Cacalotenango e Taxco foi investigada por Arcega-Cabrera *et al.* (2009) com o intuito de quantificar os teores de chumbo de diversas frações dos sedimentos dos rios citados. A região estudada possui indústrias de extração e beneficiamento de minérios, bem como forte concentração populacional. Estes fatores apresentam-se como potenciais fontes de poluição e/ou contaminação para todos os seres vivos daquela área estudada. Adicionalmente a isso, deve-se considerar a geoquímica natural do chumbo, a qual contribui para a liberação desse metal nos respectivos ecossistemas aquáticos mencionados. Durante doze meses de investigação, os estudos foram divididos e conduzidos em etapas pré-estabelecidas, de acordo com as mudanças hidrológicas locais, a saber: estações seca, chuvosa e pós-chuvosa.

Arcega-Cabrera *et al.* (2009), ao investigarem os teores de chumbo presentes nos sedimentos de ambos os rios, os classificaram em: disponíveis (correspondente às frações trocáveis, ligado a carbonatos, óxidos de Fe e Mn), provenientes de atividades antrópicas e aqueles ligados à matéria orgânica e sulfetos, além do chumbo residual (fontes naturais de minerais silicatados). No trabalho citado, nos locais de amostragem considerados como pontos de controle e distantes de possíveis fontes de contaminação, foram amostrados sedimentos com quantidades de chumbo trocável de até 100 mg kg^{-1} . Por outro lado, sedimentos localizados em pontos próximos a fontes poluidoras apresentaram teores de chumbo trocável de: 3800 mg kg^{-1} (estação seca), 1250 mg kg^{-1} (estação chuvosa) e 4500 mg kg^{-1} (estação pós-chuvosa), revelando a importância do regime pluvial no período de coleta. Os resultados acima indicam situações de risco para a biota e populações das cidades próximas aos rios Cacalotenango e Taxco, os quais são utilizados como mananciais de captação hídrica.

Em abril de 1998, na região de Aznalcóllar – Espanha, ocorreu o rompimento de uma barragem de rejeitos acumulados a partir de atividades

extrativistas de pirita-zinco e enormes quantidades de resíduos tóxicos foram despejadas no rio Guadiamar. As consequências deste incidente resultaram no acúmulo de grandes quantidades de metais tóxicos nos sedimentos e um impacto ambiental bastante negativo para o ecossistema local. Diante disso, Riba *et al.* (2006) investigaram os sedimentos do referido rio afim de avaliar o seu nível de poluição. Oito meses após o derramamento (12/1998), amostras de sedimento foram coletadas e concentrações disponíveis de chumbo tão elevadas quanto 4500 e 6000 mg kg⁻¹ foram encontradas.

Os teores de chumbo biodisponível anteriormente citados evidenciam a má qualidade dos sedimentos do rio Guadiamar, em toda sua extensão desde a barragem. As duas maiores concentrações mencionadas no parágrafo anterior foram obtidas em dois pontos localizados a aproximadamente 15-25 km a jusante da barragem. Riba *et al.* (2006) as justificam com base no decréscimo do tamanho das partículas de sedimento ao longo do curso do rio, comprometendo a qualidade hídrica do estuário Guadalquivir e a área costeira do Golfo de Cádiz, onde desemboca. Vale ressaltar que, nestas localidades altamente poluídas, a biota já está seriamente comprometida no tocante à reprodução e crescimento, o que pode gerar quadros de degradação irreversíveis.

No sentido de ressaltar a magnitude e os riscos ambientais (em potencial) dos teores disponíveis de chumbo nos sedimentos do Subaé, os mesmos foram comparados com trabalhos sobre as concentrações totais do referido metal em diferentes matrizes de sedimentos de rio.

Na Índia, o rio Gomti, um dos principais afluentes do rio Ganges e impactado por intensa atividade humana, foi objeto de investigação de Singh *et al.* (2005) no tocante à distribuição de metais tóxicos em sua coluna d'água e sedimentos. Este rio, ao atravessar mais de dez distritos ao longo do seu curso, recebe diretamente em suas águas descargas domésticas e efluentes industriais, proporcionando um acúmulo de poluentes e descaracterizando todo o ambiente aquático local. Além de possuir fluxo hídrico lento, o rio avaliado possui partículas suspensas de pequenas dimensões, o que auxilia na retenção de metais em seus sedimentos. Os autores quantificaram o teor total

de chumbo presente nos sedimentos, encontrando valores médios entre 6,3 e 75,3 mg kg⁻¹.

Diante dos valores de chumbo total encontrados nos sedimentos do rio Gomti, o mesmo apresenta-se em melhores condições de preservação que o rio Subaé (teores disponíveis de 20,2 ± 0,9 a 293,5 ± 13,9 mg kg⁻¹), uma vez que estes teores estão relacionados a todas as frações às quais o chumbo pode ser encontrado e não somente à fração objeto de estudo dessa dissertação. Assim, o rio Gomti ainda não apresenta altos riscos do ponto de vista ambiental no que diz respeito à preservação da biota e à toxicidade daquelas populações que o utilizam para as suas atividades. No entanto, como sugerido para o rio Subaé, análises periódicas dos compartimentos do Gomti devem ser realizadas, afim de que o ecossistema local, em todas as suas esferas, seja explorado racionalmente sem o comprometimento da biota.

Jordão *et al.* (2002a) investigaram a influência do processamento de caulim e seus impactos sobre rios que atravessam as cidades de Muriaé e Mar de Espanha, localizadas na Zona da Mata de Minas Gerais. Nos sedimentos destes rios, os teores totais de chumbo foram quantificados e, em três pontos amostrados, as concentrações atingiram os seguintes valores: 48,5 ± 0,7; 47,5 ± 13,4 e 49,0 ± 8,5 mg kg⁻¹. Deve-se salientar que os referidos teores estão acima de 19,0 mg kg⁻¹ considerado como média global de chumbo para sedimentos fluviais. Mais uma vez, os teores totais de chumbo nestes rios estudados, de uma forma geral, encontram-se bem abaixo dos teores disponíveis quantificados no rio Subaé. Obviamente, alterações posteriores a 2002 podem ter ocorrido nos rios mineiros e causado aumentos das quantidades totais de chumbo em seus sedimentos.

Em outro artigo (Jordão *et al.*, 2002b), o impacto de resíduos industriais no meio ambiente, em especial na qualidade aquática, foi investigado nas cidades mineiras de Ubá e Vermelho Novo, cujos rios também se encontram próximos a fábricas de processamento de caulim. Em seus estudos, os autores quantificaram teores de chumbo total de 40,3 ± 2,1; 48,3 ± 4,7 e 26,7 ± 2,7 mg kg⁻¹, nos pontos localizados próximos às tubulações de descarte das fábricas. Igualmente ao exemplo citado no parágrafo anterior, estas concentrações estão distantes da média global de chumbo para sedimentos fluviais (19,0 mg kg⁻¹),

apesar de estarem consideravelmente inferiores aos teores disponíveis encontrados nos sedimentos do rio Subaé.

Pelas discussões efetuadas nesta seção, observa-se que alguns trechos do rio Subaé ainda se encontram consideravelmente impactados quanto aos teores disponíveis de chumbo nos sedimentos. Isto evidencia a problemática da poluição aquática no tocante ao tempo necessário para a recuperação natural do ambiente.

5.3. Avaliações dos perfis adsortivos de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvissole crômico e Neossolo regolítico

Nas tabelas 3 e 4, encontram-se os valores das porcentagens adsortivas dos quatro elementos metálicos em ambos os solos, em função do pH das soluções individuais.

Tabela 3: Influência do pH na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvissole crômico (n = 3).

Íons	Adsorção (%)					
	pH					
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Cd(II)	-----	-----	-----	9,0 ± 0,7	44,3 ± 2,5	54,7 ± 2,3
Cu(II)	-----	-----	-----	54,7 ± 1,8	58,9 ± 1,3	74,0 ± 2,0
Pb(II)	0	4,7 ± 0,5	30,9 ± 0,9	57,4 ± 3,1	75,6 ± 2,6	72,4 ± 2,8
Zn(II)	-----	-----	-----	16,7 ± 1,1	40,3 ± 2,1	45,3 ± 1,7

Tabela 4: Influência do pH na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Neossolo reogolítico (n = 3).

Íons	Adsorção (%)					
	pH					
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
Cd(II)	-----	-----	-----	1,3 ± 0,02	28,3 ± 1,4	46,7 ± 3,3
Cu(II)	-----	-----	-----	46,3 ± 4,5	48,7 ± 5,1	62,3 ± 4,9
Pb(II)	0	0	22,0 ± 1,8	46,7 ± 2,1	50,7 ± 2,3	58,4 ± 4,1
Zn(II)	-----	-----	-----	8,7 ± 0,9	30,3 ± 1,9	44,7 ± 2,2

As figuras 3 e 4 ilustram os perfis adsortivos dos quatro analitos metálicos nos dois tipos de solos avaliados, em função do pH.

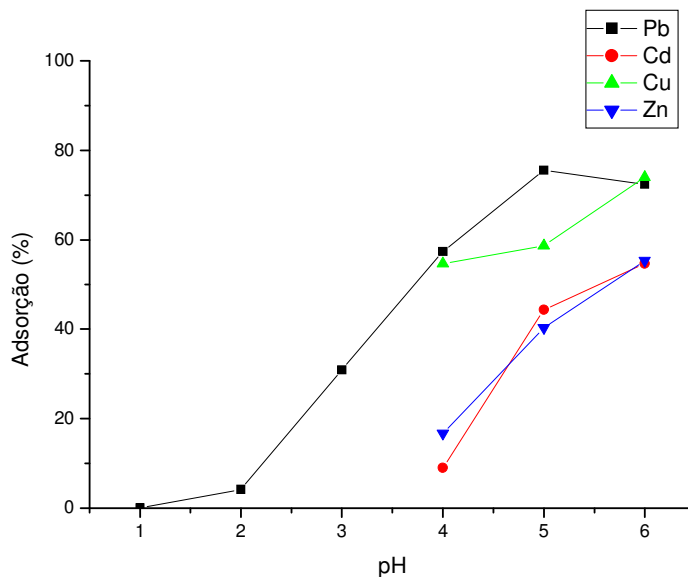


Figura 3: Influência do pH na adsorção dos metais no Luvissolo crômico.

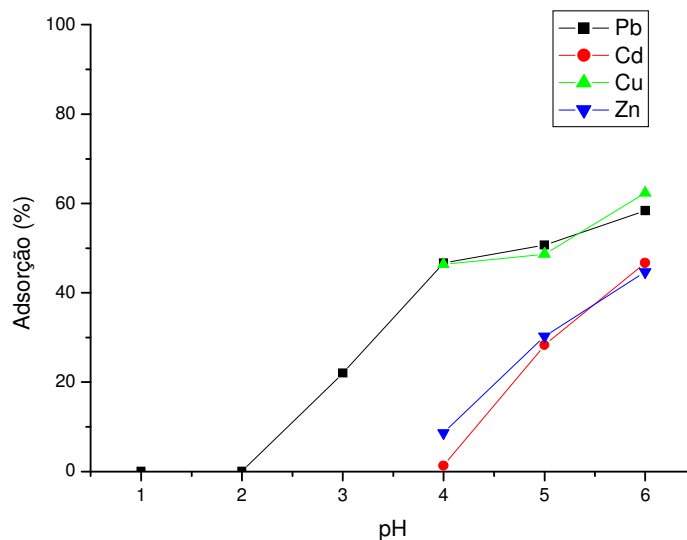


Figura 4: Influência do pH na adsorção dos metais no Neossolo regolítico.

Os valores de pH que proporcionaram as maiores adsorções, no Luvissole crômico, foram 5,0 (Pb) e 6,0 (demais elementos). Para o Neossolo regolítico, todas as quatro espécies foram mais eficientemente retidas em pH 6,0. Possíveis diferenças na adsorção dos íons, em distintos valores de pH, tiveram suas significâncias avaliadas pelo teste t emparelhado, a 95% de probabilidade.

Em ambos os solos e para os quatro analitos investigados, a concentração de íons hidrogênio demonstrou ser um parâmetro de fundamental importância, de acordo com as expectativas teóricas. Tal afirmação encontra fundamento no fato de que as fases sólidas dos solos, de forma geral, possuem capacidades adsorptivas muito dependentes da desprotonação de grupamentos químicos, incluindo hidroxilas, sulfidrilas e carboxilas presentes em compostos inorgânicos e orgânicos (Alloway, 1993). As hidroxilas estão mais associadas à presença de argilas nas partes terminais de retículos cristalinos de minerais secundários como as argilas (diâmetro $\leq 2 \mu\text{m}$), os quais desempenham papel de destaque na capacidade de troca catiônica dos solos devido à acentuada área superficial.

Ao comparar as porcentagens granulométricas do Luvissole crômico e Neossolo regolítico, observam-se diferenças bastante significativas como

indicadas na tabela 5. Por areia, entende-se qualquer partícula com diâmetro igual ou superior a 0,05 mm, ao passo que a terminologia silte engloba aquelas com dimensões entre 0,05 e 0,02 mm, e tamanhos abaixo ou iguais a 0,02 mm caracterizam as argilas (Leinz e Amaral, 1980). A fração areia é pouco expressiva em termos de retenção de íons, visto que é predominantemente composta por estruturas cristalinas pobres em grupos adsortivos, como é o caso do quartzo. Este mineral é bastante comum em solos muito intemperizados, a exemplo dos brasileiros (Teixeira *et al.*, 2003).

Tabela 5: Frações granulométricas das amostras de Luvissole crômico e Neossolo regolítico.

Solo	Composição granulométrica (% m/m)			Classificação
	Areia	Silte	Argila	
Luvissole crômico	62	18	20	Franco Arenosa
Neossolo regolítico	83	11	6	Areia Franca

O Luvissole crômico é muito mais argiloso que o Neossolo regolítico o que explica coerentemente as maiores porcentagens adsortivas para o primeiro tipo de solos. Pode-se observar que a referida tendência repete-se independentemente do pH e, como as argilas exibem capacidade de troca catiônica elevada, quantidades de matéria mais pronunciadas dos analitos foram retidas.

Testes adsortivos em pH < 4 não foram feitos para os elementos cádmio, cobre e zinco, porque os resultados obtidos para chumbo demonstraram eficiência adsortiva bastante reduzida de ambos os solos frente a condições de acidez elevada.

O fenômeno de troca catiônica é regido por dois fatores: a concentração dos cátions e a densidade de carga dos mesmos. Nos experimentos realizados neste trabalho, a concentração individual de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) foi

mantida constante em 10 mg L^{-1} e, portanto, o primeiro fator pode ser desconsiderado. Por outro lado, os quatro metais anteriormente citados e seus respectivos raios iônicos hidratados [Cd (426 pm), Cu (419 pm), Pb (401 pm) e Zn (430 pm)] influenciam a densidade de carga e conseqüentemente o processo de troca iônica. Neste contexto os íons Pb(II), com densidade de carga maior, apresentaram as retenções mais efetivas entre todos os íons, enfatizando que as questões cinéticas ainda não haviam sido contempladas neste ponto dos experimentos.

Como anteriormente discutido, os fenômenos adsorptivos são muito mais favorecidos em solos com elevado teor de argilas em função das áreas superficiais acentuadas destes compostos. Este favorecimento é ainda mais expressivo quando argilas do tipo 2:1 (vermiculita, montmorinólita, illita, entre outras) predominam. Estas argilas são caracterizadas por unidades cristalográficas formadas por duas lâminas de tetraedros de silício e uma lâmina de octaedros de alumínio (Figura 5a-b).

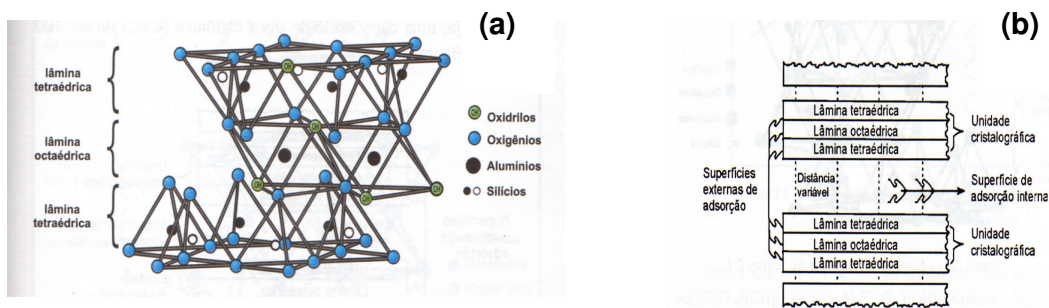


Figura 5: Estrutura de argilas do tipo 2:1 – (a) unidade cristalográfica e (b) expansão entre as unidades cristalográficas (Fonte: Luchese *et al.*, 2002).

Pela figura 5b, percebe-se que as unidades cristalográficas possuem espaçamentos entre si os quais podem ser expandidos pela inserção de cátions e/ou moléculas de água. Teoricamente, íons com elevada energia de hidratação podem apresentar dificuldades nos processos de migração entre as lamelas das argilas, pois quanto maior a força de interação das moléculas de água com a espécie iônica, menor será a possibilidade de perda da camada de hidratação. Contudo, não se pode atribuir impedimentos adsorptivos àqueles cátions fortemente hidratados, pois dois aspectos devem ser considerados. O

primeiro deles diz respeito às possibilidades de espaçamento variável entre as lamelas dos minerais argilosos, ao passo que o segundo refere-se à compensação das energias de hidratação pelas forças atrativas entre os sítios negativos das argilas e os cátions.

A tabela 6 contém os valores de raio iônico hidratado e energia de hidratação para os quatro analitos.

Tabela 6: Valores de raios iônicos hidratados e energias de hidratação para os cátions Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II).

Íon	Raio iônico hidratado (pm)	Energia de hidratação (kJ mol ⁻¹)
Cd(II)	426	- 1806
Cu(II)	419	- 2100
Pb(II)	401	- 1480
Zn(II)	430	- 2044

Fonte: Shinzato (2007).

À luz das discussões supracitadas, de caráter puramente termodinâmico, poder-se-ia atribuir ao cátion chumbo as condições mais propícias de interação com os solos, visto que o mesmo possui a menor energia de hidratação e o raio iônico hidratado mais reduzido (ou seja, a densidade de carga mais intensa). Por outro lado, ao considerar o efeito da cinética de retenção (tabelas 7 e 8 e figuras 6 e 7), verifica-se que os íons Cd(II) têm a maior afinidade com as partículas de ambos os solos, após períodos de tempo considerados como os mais apropriados (tabela 9).

Tabela 7: Influência do tempo de agitação na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvisolo crômico (n = 3).

Íons	Adsorção (%)						
	Tempo de agitação (h)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Cd(II)	39,4 ±	44,3 ±	54,7 ±	63,2 ±	80,0 ±	82,2 ±	82,4 ±
	2,6	4,2	3,3	5,4	6,9	5,5	2,7
Cu(II)	69,4 ±	66,1 ±	74,0 ±	72,7 ±	70,3 ±	71,1 ±	73,4 ±
	4,7	4,3	5,1	4,8	5,3	4,0	5,7
Pb(II)	37,2 ±	45,4 ±	58,4 ±	69,5 ±	72,9 ±	72,6 ±	71,2 ±
	2,4	3,9	4,0	3,6	5,4	5,7	5,0
Zn(II)	54,2 ±	56,6 ±	55,1 ±	61,7 ±	59,4 ±	59,9 ±	61,6 ±
	4,1	3,9	4,7	5,3	5,9	4,9	5,4

Tabela 8: Influência do tempo de agitação na adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Neossolo regolítico (n = 3).

Íons	Adsorção (%)						
	Tempo de agitação (h)						
	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
Cd(II)	34,0 ±	48,7 ±	60,7 ±	79,6 ±	79,3 ±	80,3 ±	81,0 ±
	2,3	2,3	3,5	3,7	5,6	6,0	5,6
Cu(II)	67,4 ±	65,2 ±	64,3 ±	71,6 ±	65,9 ±	67,3 ±	68,2 ±
	3,4	4,2	2,2	6,3	5,9	5,5	3,6
Pb(II)	31,8 ±	49,4 ±	55,5 ±	72,8 ±	69,5 ±	68,6 ±	69,3 ±
	1,5	3,9	4,2	5,1	5,6	4,3	3,8
Zn(II)	46,6 ±	51,1 ±	44,6 ±	48,3 ±	46,2 ±	43,3 ±	39,6 ±
	2,9	4,1	2,7	3,7	4,4	3,2	2,8

Os dados relativos às tabelas 7 e 8 estão representados nas figuras 6 e

7.

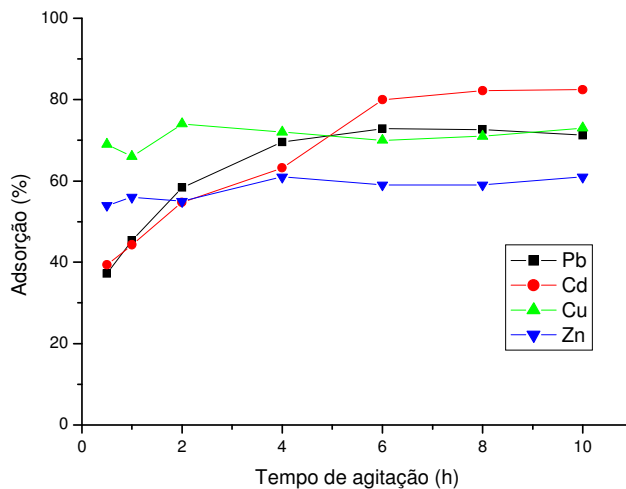


Figura 6: Influência do tempo de agitação sobre a adsorção de metais no Luvissolo crômico.

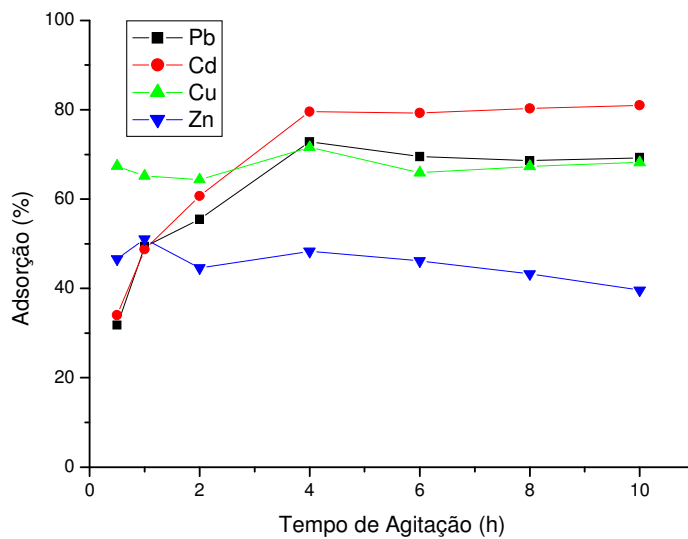
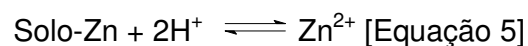
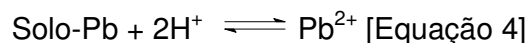
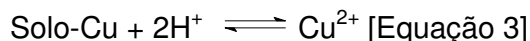
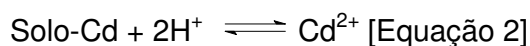


Figura 7: Influência do tempo de agitação sobre a adsorção de metais no Neossolo regolítico.

A constatação de que Cd(II) e Pb(II) possuem cinéticas de adsorção mais desfavoráveis que Cu(II) e Zn(II) está em concordância com o pressuposto físico-químico de que um processo termodinamicamente favorável não possui, necessariamente, um correspondente favorecimento cinético (Atkins, 2001). A diferença no percentual de argilas discutido na página 57, após o alcance do tempo de equilíbrio para cada metal, não demonstrou a relevância exercida nos testes de pH (ver figuras 3 e 4). Isto significa que o teor de 6% de argila do Neossolo regolítico é suficiente para reter quantidades apreciáveis de elementos como cádmio e chumbo, desde que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio com as partículas de solo seja fornecido. Não se pode negligenciar a participação da matéria orgânica em ambos os solos frente à retenção dos cátions investigados, estando tal influência considerada adiante no texto.

Lindsay (1979), em uma das mais importantes publicações na área de Química dos Solos (*Chemical Equilibria in Soils*), contempla, entre muitos outros, os seguintes equilíbrios:



É importante destacar que o termo solo, presente nas equações acima, engloba um grupo muito extenso de matrizes, incluindo desde solos altamente intemperizados com elevados teores de óxidos de ferro e alumínio, até aqueles com muita argila do tipo 1:1 e 2:1. A mesma heterogeneidade vale para a fração orgânica, a qual é constituída por tecidos vegetais e animais intactos ou em diferentes estágios de decomposição, bem como de moléculas ainda reconhecíveis, a exemplo de proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos, carboidratos e lipídios. Em outro extremo de classificação, encontram-se os compostos humificados com estabilidade acentuada e alto poder de retenção de cátions e ânions, devido à presença de vários sítios hidrofílicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados (Luchese *et al.*, 2002). Portanto, as equações supracitadas conduzem a avaliações de caráter geral, porém muito úteis para o

entendimento de vários aspectos da química envolvida na retenção de espécies metálicas nos solos.

As equações de 2 a 5 apresentam, respectivamente, as seguintes constantes de equilíbrio: $10^{-7,0}$; $10^{2,8}$; $10^{-8,5}$ e $10^{7,9}$. Percebe-se que Cd(II) e Pb(II) possuem tendências de sofrer adsorções bem mais efetivas nos solos que os cátions Cu(II) e Zn(II), sugerindo participações mais efetivas de adsorções químicas nas retenções dos primeiros dois cátions. Por adsorções químicas, entendem-se aquelas formadas pelo estabelecimento de ligações estáveis como, por exemplo, as interações entre metais de transição e grupamentos químicos sulfurados.

A exigência de tempos de agitação mais elevados, por parte do Cd(II) e Pb(II), é explicada pelo conhecimento de que as adsorções químicas são cineticamente desfavoráveis quando comparadas com aquelas fundamentadas simplesmente em atrações eletrostáticas, mais rápidas e reversíveis e este parece ser o caso das espécies Cu(II) e Zn(II) nos dois tipos de solo investigados (Tam, 1994).

Na tabela 9, encontram-se os tempos necessários para se obter os maiores percentuais adsorptivos de cada um dos quatro analitos, em ambos os tipos de solos avaliados. Os resultados dos tempos de agitação contidos nas tabelas 7 e 8 foram obtidos nas condições experimentais mais apropriadas de pH, cujos valores estão descritos na página 56.

Tabela 9: Melhores tempos de agitação (h).

Solo	Íon			
	Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)
Luvisolo crômico	6	2	4	1
Neossolo regolítico	4	4	4	1

Considerando as semelhanças físico-químicas entre os íons cobre e zinco (tabela 6), a considerável diferença adsortiva para essas espécies pode parecer incoerente. Entretanto, as constantes das equações 4 e 6 ($10^{2,8}$ e $10^{7,9}$, respectivamente) revelam um favorecimento muito mais pronunciado para a dessorção do Zn(II) e, dessa forma, justifica a retenção preferencial dos íons cúpricos nas partículas de ambos os solos. Novamente, análises separadas de fatores (propriedades físico-químicas dos íons, neste caso) falham na tentativa de explicar as complexas interrelações presentes nos solos.

Conforme anteriormente discutido, além das argilas, a matéria orgânica também influencia a retenção de espécies catiônicas nos solos sob ambos os pontos de vista: termodinâmico e cinético. Na revisão de literatura, foi abordado que a matéria humificada, composta principalmente pelos ácidos húmicos, possui moléculas com centenas ou milhares de grupos hidrofílicos consideravelmente desprotonados em $\text{pH} > 5$ (Manahan, 1994 e Tam, 1994). Deve-se enfatizar que os solos possuem aproximadamente 95% de suas fases sólidas constituídas por aluminossilicatos e 5% por matéria orgânica. Em solos tropicais, como os brasileiros, a referida desproporção é ainda mais acentuada. Apesar da grande diferença em composição observada entre as frações mineral e orgânica, a última é capaz de definir extensivamente as propriedades adsortivas dos solos, pois o número extremamente elevado de grupos adsortivos presentes em uma única molécula humificada compensa a menor quantidade destas substâncias proporcionalmente aos aluminossilicatos (Tam, 1994). Os teores totais de matéria orgânica foram de $0,5 \pm 0,02$ e $1,1 \pm 0,1\%$ (m/m), para Luvisolo crômico e Neossolo regolítico, respectivamente. É plausível associar o maior teor de matéria orgânica do último solo com uma compensação dos conteúdos mais expressivos de argilas do primeiro. Desse modo, é possível que o Neossolo regolítico tenha uma melhor qualidade, ou o maior grau de humificação de seus compostos orgânicos.

Uma vez estabelecidas as condições de pH e tempo de agitação mais adequadas, foram construídas curvas no intuito de observar tendências de saturação dos solos frente aos quatro analitos. Deve-se ressaltar que não ocorreram variações na massa dos solos, ou seja, para cada massa de metal

adicionada, a massa do solo foi mantida em 50 mg. Os dados obtidos encontram-se nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10: Adsorções (%) de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Luvisso solo crômico, como função da massa adicionada destas espécies (n = 3).

Íons	Massa de metal adicionada (mg)						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1,0
Cd(II)	91,5 ± 8,9	87,8 ± 6,3	77,8 ± 4,3	75,6 ± 4,9	74,1 ± 5,2	64,8 ± 5,7	55,0 ± 3,8
Cu(II)	97,7 ± 7,7	95,3 ± 3,4	92,4 ± 4,2	91,3 ± 6,6	84,3 ± 8,1	76,1 ± 3,9	72,0 ± 8,1
Pb(II)	98,3 ± 9,3	97,5 ± 8,7	95,4 ± 7,9	95,9 ± 5,6	77,7 ± 5,4	72,3 ± 6,3	68,6 ± 5,7
Zn(II)	92,9 ± 3,4	86,5 ± 2,4	78,4 ± 5,9	64,4 ± 4,2	58,3 ± 7,1	51,6 ± 4,4	47,1 ± 2,0

Tabela 11: Adsorções (%) de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em Neossolo regolítico, como função da massa adicionada destas espécies (n = 3).

Íons	Massa de metal adicionada (mg)						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,75	1,0
Cd(II)	96,5 ± 5,2	93,7 ± 6,4	87,3 ± 3,3	83,3 ± 4,7	79,2 ± 8,1	73,9 ± 6,7	69,8 ± 5,5
Cu(II)	94,7 ± 6,1	92,2 ± 4,4	85,3 ± 2,0	81,1 ± 4,1	76,2 ± 5,7	70,4 ± 4,9	68,3 ± 1,8
Pb(II)	94,8 ± 5,0	91,2 ± 8,2	88,3 ± 3,7	82,2 ± 6,7	76,7 ± 7,1	71,1 ± 3,3	66,7 ± 6,0
Zn(II)	89,4 ± 6,2	83,2 ± 4,5	74,9 ± 2,2	62,9 ± 3,7	51,1 ± 2,4	47,7 ± 0,8	44,4 ± 3,1

Os dados relativos às tabelas 10 e 11 estão representados nas figuras 8 e 9, respectivamente.

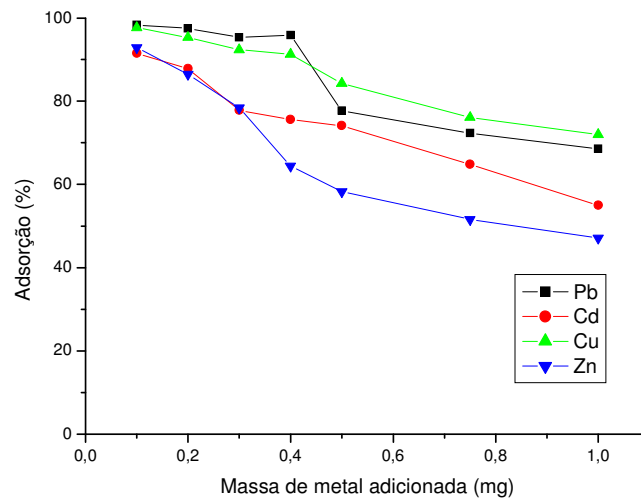


Figura 8: Retenção dos metais no Luvissole crômico.

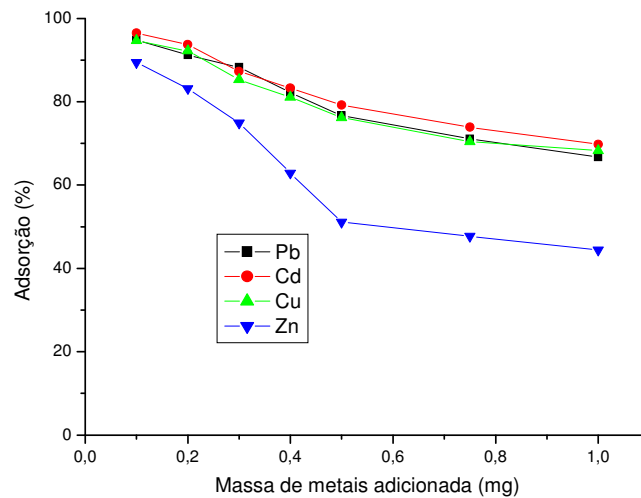


Figura 9: Retenção dos metais no Neossolo regolítico.

Notadamente o Neossolo regolítico exibe tendências de saturação frente aos cátions Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), sendo o último claramente desfavorecido em relação aos demais. Como os gráficos das figuras 8 e 9

foram obtidos nas condições adsorptivas mais favorecidas, tanto para pH quanto para tempo de agitação, é de se esperar que as porcentagens de adsorção sejam maiores que aquelas observadas nos gráficos das figuras 3 e 4, onde o melhor tempo de agitação ainda não tinha sido estabelecido. Por isso, não são constatadas grandes distinções entre as porcentagens adsorptivas para os íons Cd(II), Cu(II) e Pb(II). Apesar do estabelecimento das tendências de saturação, a mesma não foi alcançada nos limites de experimentos desenvolvidos nesta dissertação.

Os gráficos contidos nas figuras 10 e 11 fornecem condições mais adequadas para extrapolar as capacidades adsorptivas do Luvissole crômico e Neossolo regolítico frente às espécies metálicas estudadas. Para ambos os solos, relações bastante lineares são observadas para os quatro metais, entre suas massas retidas e adicionadas. A tabela 12 contém dados sobre as maiores massas adsorvidas de cada um dos metais, de acordo com os valores contidos nas tabelas 10 e 11.

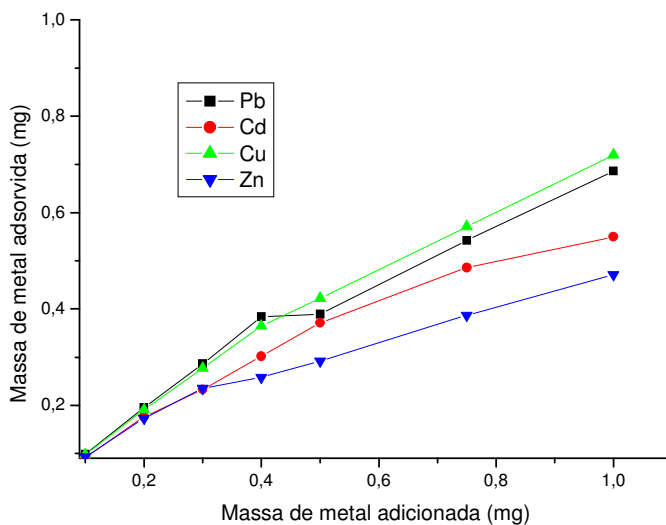


Figura 10: Massa adsorvida X massa adicionada de metais no Luvissole crômico.

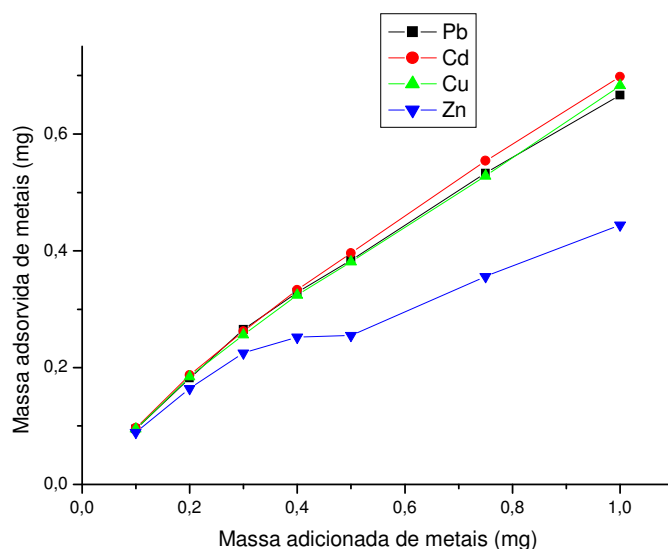


Figura 11: Massa adsorvida X massa adicionada de metais no Neossolo regolítico.

Tabela 12: Quantidade mínima (mg kg^{-1}) dos metais Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) retidos nos solos avaliados.

Íons	Tipo de solo	
	Luvissolo crômico	Neossolo regolítico
Cd(II)	11000	13960
Cu(II)	14400	13660
Pb(II)	13720	13340
Zn(II)	9420	8880

Observa-se que tanto o Luvissolo crômico, quanto o Neossolo regolítico, são capazes de reter quantidades apreciáveis e preocupantes dos cátions Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II). Esta constatação é um indicativo de que os ecossistemas terrestres podem servir como sumidouros ou disponibilizadores das referidas espécies, em uma dinâmica dependente do manejo e conservação dos solos, procedimentos de correção da acidez destes ecossistemas, tipo e intensidade de cultivo, assim como extensão da cobertura vegetal original (Sparks, 2003).

Vale salientar que, embora as atenções mais intensificadas estejam voltadas para o despejo de efluentes em cursos de água, os solos são potenciais depositários de descartes nocivos contendo, por exemplo, os íons cádmio, chumbo, cobre e zinco. Em função da enorme diversidade de solos do Brasil (figura 12), verifica-se que as possibilidades de estudos acerca da adsorção de metais e outros poluentes nessas matrizes são imensas, requerendo continuidades de investigações químicas na referida área de pesquisa.

No contexto descrito acima, pode-se dizer que, na literatura, não existem muitas investigações teóricas e sistemáticas dos modos de interação de nutrientes e/ou poluentes com matrizes naturais de solos. Os trabalhos mais reportados, a exemplo da publicação de Pigozzo *et al.* (2004), são direcionados para investigações sobre o efeito de insumos agrícolas orgânicos no aumento da fertilidade dos solos. Dessa forma, o desenvolvimento de pesquisas puramente químicas com solos tendem a preencher uma lacuna na área de Química Ambiental.

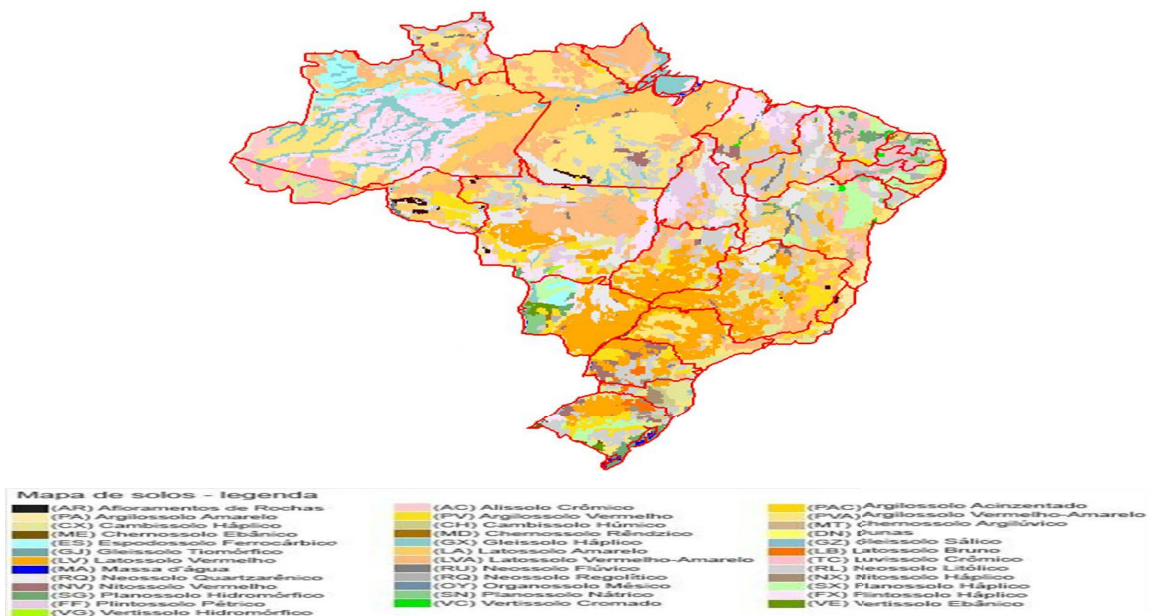


Figura 12: Distribuição dos tipos de solo no território nacional (Fonte: Agrolink, 2009).

De acordo com a legenda, observa-se que o Luvissole crômico e Neossolo regolítico apresentam ocorrência marcante na Bahia e em outras regiões do Brasil.

6. CONCLUSÕES

Esta dissertação contribuiu para a ampliação do número de estudos sobre Santo Amaro, um município altamente impactado por atividades metalúrgicas envolvendo o chumbo. Neste sentido, comprovou-se que o referido poluente encontra-se disseminado em diferentes pontos da cidade, mesmo após dezesseis anos de fechamento da metalúrgica, estando a distribuição do chumbo caracterizada em sedimentos do rio Subaé e matrizes alimentares coletadas próximas da antiga fundição e em uma horta doméstica localizada na rua de acesso às antigas instalações da COBRAC.

Como qualquer outra pesquisa sobre monitoramento ambiental, os resultados discutidos nesta dissertação não se encerram em si. Assim, o presente trabalho soma esforços com pesquisas já iniciadas na Bahia e em outros estados no sentido subsidiar decisões mitigadoras dos enormes impactos deixados pela COBRAC.

Por sua vez, os estudos adsorptivos dos íons Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) no Luvissole crômico e Neossolo regolítico ampliaram as bases de dados sobre os mecanismos de interação de cátions metálicos em solos, a depender das características pedológicas destes últimos. Os testes adsorptivos também mostraram que relações entre as características composicionais de solos e os aspectos físico-químicos de poluentes metálicos podem ser utilizadas para estabelecer um panorama da disseminação de metais nos ecossistemas terrestres.

7. PERSPECTIVAS

Em termos de perspectivas futuras de pesquisas, a partir das contribuições deixadas por esta dissertação, podem ser assim delimitadas:

- ❖ Aumento do número de analitos investigados nos sedimentos e águas do rio Subaé;
- ❖ Investigações das formas de associação de metais com diferentes frações dos sedimentos;
- ❖ Ampliação dos estudos sobre a retenção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) com Luvissolo crômico e Neossolo regolítico, mediante a execução das seguintes etapas experimentais:
 - ✓ Expansão dos pontos de saturação dos solos;
 - ✓ Testes adsorptivos de ambos os solos com soluções mistas dos quatro íons metálicos;
 - ✓ Testes adsorptivos de ambos os solos quimicamente modificados (retirada de matéria orgânica e outros componentes) com soluções individuais e mistas dos íons supracitados.

8. REFERÊNCIAS

ABNT (1984). Solo – Análise granulométrica. NBR 7181, Associação Brasileira de Normas Técnicas, São Paulo, SP, 15p.

Adiloglu, A; Adiloglu, S; Gonulsuz, E; Oner, N. Effect of Zinc Application on Cadmium Uptake of Maize Grown in Zinc Deficient Soil. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 2005, 8(1): 10-12.

Agrolink – <http://www.agrolink.com.br> (site acessado em 21/08/2009).

Ahamed, M; Siddiqui, MKJ. Low level lead exposure and oxidative stress: Current opinions. *Clinica Chimica Acta*, 2007, 383: 57-64.

Alloway, BJ. *Heavy metals in soils*. Black Academic: New York, 1993, 339p.

Alves, SRC. *Respostas bioquímicas em tilápias mantidas no Rio do Braço, Joinville, SC* (Dissertação). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003, 60p.

ANAP - <http://www.amigosdanatureza.org.br/noticias/306/trabalhos/78.EA-1.doc> (site acessado em 18/12/2008).

Araújo, UC; Pivetta, FR; Moreira, JC. Avaliação da exposição ocupacional ao chumbo: proposta de uma estratégia de monitoramento para a prevenção dos efeitos clínicos e subclínicos. *Cad. Saúde Pública*, 1999, 15(1): 123-131.

Arcega-Cabrera, F; Armienta, MA; Daesslé, LW; Castillo-Blum, SE; Talavera, O; Dótor, A. Variations of Pb in a mine-impacted tropical river, Taxco, Mexico: Use of geochemical, isotopic and statistical tools. *Applied Geochemistry*, 2009, 24: 162-171.

Atkins, P. *Físico-Química – Fundamentos*, 3ª edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2001, 476p.

Baird, C. *Química Ambiental*, 2ª edição. Artmed Editora Ltda.: Porto Alegre, 2002, 622p.

Bisinoti, MC, Yabe, MJS; Gimenez, SMN. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da bacia hidrográfica da cidade de Londrina-PR. *Revista Analytica*, 2004, 8: 22-27.

Bosso, ST; Enzweiler, J. Ensaio para determinar a (bio) disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. *Química Nova*, 2008, 2(31): 394-400.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecer as condições e padrões de lançamento de efluentes. CONAMA. Resoluções CONAMA – 2005. Brasília-DF: 2005, 23p.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria n° 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde. Brasília-DF: 2004, 34p.

Bresciani Filho, E. *Seleção de metais não ferrosos*, 2ª edição. Editora da UNICAMP: Campinas, 1997, 161p.

Bronick, CJ; Lal, R. Soil structure and management: a review. *Geoderma*, 2005, 124: 3-22.

Bunzl, K; Trautmannsheimer, M; Schramel, P; Reifenhäuser, W. Availability of Arsenic, Cooper, Lead, Thallium, and Zinc to Various Vegetables Grown in Slag-Contaminated Soils. *J. Environ. Qual.*, 2001, 30: 934-939.

Caproni, JM; Rabelo, APB; Soler, JGM. Avaliação da aplicação da extração líquido-líquido na remoção de metais pesados de águas residuárias. Poços de Caldas, MG. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Volume Único, 2005: 1-6.

Carvalho, FM; Neto, AMS; Lima, MEC; Tavares, TM; Azaro, MGA; Quaglia, GMC. Chumbo e cádmio no sangue e estado nutricional das crianças, Bahia, Brasil. *Rev. Saúde Públ.*, 1987, 21(1): 44-50.

Carvalho, FM; Neto, AMS; Peres, MFT; Gonçalves, HR; Guimarães, GC; de Amorim, CJB; Jr., JASS; Tavares, TM. Intoxicação pelo chumbo: zinco protoporfirina no sangue de crianças de Santo Amaro da Purificação e de Salvador, BA. *Rev. Soc. Bol. Ped.*, 1997, 36(Suplemento 1): S11-S14.

Carvalho, FM; Neto, AMS; Tavares, TM; Costa, ACA; Chaves, CdR; Nascimento, LD; Reis, MA. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. *Rev Panam Salud Publica*, 2003, 13(1): 19-23.

Cerqueira, DA. *Associação das ocorrências de coliformes a parâmetros do controle da qualidade da água distribuída em Belo Horizonte-MG*. (Dissertação). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 1996, 112p.

Cotta, JAO; Rezende, MOO; Piovani, MR. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. *Química Nova*, 2006, 1(29): 40-45.

Cozzolino, SMF. *Biodisponibilidade de Nutrientes*. Manole Editora Ltda.: São Paulo, 2005, 878p.

Crepalli, MS. *Qualidade da água do Rio Cascavel* (Dissertação). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR, 2007, 77p.

Crespilho, FN; Rezende, MOO. Eletrodos de pasta de carbono modificados com ácido húmicos: Estudo e determinação de metais em meio aquoso. *Química Nova*, 2004, 6(27): 964-969.

Crommentuijn, T; Sijm, D; Bruijn, J; Van Den Hoop, M; Van Leeuwen, K; Van de Plassche, E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. *Journal of Environmental Management*, 2000, 60: 121-143.

D'Almeida, ML. *Celulose e papel*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1988, 130p.

de Andrade, AFM; Sobrinho, NMBA; Magalhães, MOL; do Nascimento, VS; Mazur, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa* L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. *Ciência Rural*, 2008, 7(38): 1877-1885.

de Farias, MSS; de Lima, VLA; Neto, JD; Leite, EPF; de Lira, VM; Franco, ES. Avaliação dos níveis de boro e chumbo na água do rio Cabelo – João Pessoa – PB. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*, 2007, 1(4): 024-031.

de Freitas, CU; de Capitani, EM; Gouveia, N; Simonetti, MH; e Silva, MRP; Kira, CS; Sakuma, AM; Carvalho, MFH; Duran, MC; Tiglea, P; de Abreu, MH. Lead exposure in an urban community: Investigation of risk factors and

assessment of the impact of lead abatement measures. *Environmental Research*, 2007, 103: 338-344.

de Oliveira, JED. *Nutrição Básica*, Sarvier Editora: São Paulo, 1982, 286p.

de Oliveira, LP; Morita, DM. Tratabilidade de solos tropicais contaminados por resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2008, 1(13): 97-108.

De Temmerman; Hoenig, M. Vegetable crops for Biomonitoring Lead and Cadmium Deposition. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, 49: 121-135.

Dias, NMP; Alleoni, LRF; Casagrande, JC; Camargo, OA. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 2001, 2(5): 229-234.

dos Anjos, JASA; Sánchez, LE. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais – o caso da Plumbum em Santo amaro da Purificação/BA. *Bahia Análise & Dados*, 2001, 4(10): 306-309.

dos Santos, JS; dos Santos, MLP; Conti, MM; dos Santos, SN; de Oliveira, E. Evaluation of some metals in Brazilian coffees cultivated during the process of conversion from conventional to organic agriculture. *Food Chemistry*, 2009, 115: 1405-1410.

Duarte, RPS; Pasqual, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. *Energia na Agricultura*, 2000, 1(15): 46-58.

Duruibe, JO; Ogwuegbu, MOC; Egwurugwu, JN. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2007, 5(2): 112-118.

Dutra-de-Oliveira, JE; Marchini, JS. *Ciências Nutricionais*, Sarvier Editora: São Paulo, 1998, 402p.

Ekweagwu, E; Agwu, AE; Madukwe, E. The role of micronutrients in child health: A review of the literature. *African Journal of Biotechnology*, 2008, 21(7): 3804-3810.

EMBRAPA, 2009. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <http://www.uep.cnps.embrapa.br> (site acessado em 31/01/2009).

Emsley, J. *The Elements of Murder – A History of Poison*, 1th edition. Oxford University Press.: New York, 2005, 418p.

e Silva, VC; Jucá, MCA; Monteiro, CMBE; Oliveira, EA. Intoxicação por chumbo: alerta para cuidados com acidentes na infância. *Rev. Pediatr.*, 2007, 8(2): 91-94.

Esteves, FA. *Fundamentos de limnologia*, 2^a edição. Interciência Editora Ltda.: Rio de Janeiro, 1998, 602p.

Franco-Netto, G; Alonzo, HGA; Cancio, J; Jost, M; de Souza-Oliveira, S. Human health risk reduction due to lead exposure in Brazil. *Salud Publica de México*, 2003, 45(Suplemento 2): S255-S258.

Gomes, NS; da Silva, GA; Neto, ARP. Estudo de parâmetros químicos nas águas do rio Imbassaí no trecho do município de Dias D'Ávila – BA. *Candombá*, 2007, 1(3): 1-14.

Gonçalves, TM; Mendonça, FA. Impactos, riscos e vulnerabilidade socioambientais da produção do carvão em Criciúma/SC (Brasil). *Revista RA'E GA*, 2007, 14: 55-65.

Guilherme, LRG; Marques, JJ; Pierangeli, MAP; Zuliani, DQ; Campos ML. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005, 4: 345-390.

Guimarães, MA; de Santana TA; Silva, EV; Zenzen, IL; Loureiro ME. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. *Revista Trópica - Ciências Agrárias e Biológicas*, 2008, 2(2): 56-66.

Guimarães, V; Sígolo, JB. Associação de Resíduos da Metalurgia com Sedimentos em Suspensão – Rio Ribeira de Iguape. *Geologia USP Série Científica*, 2008, 2(8): 1-10.

Hatje, V; Barros, F; Figueiredo, DG; Santos, VLCS; Peso-Aguiar, MC. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Baseline / Marine Pollution Bulletin*, 2006, 52: 982-987.

IBGE, 2007. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades - Santo Amaro/BA. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. (site acessado em 20/12/2008).

Järup, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 2003, 68: 167-182.

Jordão, CP; Nascentes, CC; Fontes, RLF; Cecon, PR; Pereira, JL. Effects of Composted Urban Solid Waste Addition on Yield and Metal Contents of Lettuce. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2007, 1(18): 195-204.

Jordão, CP; Pereira, MG; Pereira, JL. Metal contamination of river waters and sediments from effluents of kaolin processing in Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 140(1-4): 119-138(a).

Jordão, CP; Pereira, MG; Pereira, JL. Effects of kaolin processing plants on the water quality of streams in Brazil. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2001, 82: 139-158(b).

Kumar, S; Sharma, V; Bhoyar, RV; Bhattacharyya, JK; Charkrabarti, T. Effect of Heavy Metals on Earthworm Activities During Vermicomposting of Municipal Solid Waste. *Water Environment Research*, 2008, 2(80): 154-161(a).

Kumar, V; Gaur, JK; Sharma, MK; Sharma, TP. Electrical properties of cadmium telluride screen-printed films for photovoltaic applications. *Chalcogenide Letters*, 2008, 8(5): 171-176(b).

Larini, L. *Toxicologia*, 3ª edição, Manole Editora Ltda.: São Paulo, 1997, 301p.

Lederer, J. *Enciclopédia Moderna de Higiene Alimentar - Intoxicações*, Tomo IV, Manole Dois Editora Ltda.: 1991, 236p.

Leinz, V; do Amaral SE. *Geologia Geral*, 8ª edição. Editora Nacional: São Paulo, 1980, 397p.

Leonardo, AFG; Tachibana, L; Corrêa, CF; Koki, MR; Neto, AL; Baccarin AE. Qualidade da água do rio Ribeira do Iguape da área de extração de areia no município de Registro, SP. *Rev. Acad., Ciênc. Agrár. Ambient.*, 2008, 4(6): 483-492.

Lindsay, WL. *Chemical Equilibria in Soils*, Wiley-Interscience Publication: New York, 1979, 449p.

Luchese, EB; Favero, LOB; Lenzi E. *Fundamentos da Química do Solo*, 2ª edição, Freitas Bastos Editora: Rio de Janeiro, 2002, 159p.

Machado, SL; Ribeiro, LD; Kiperstok, A; Botelho, MAB; Carvalho, MF. Diagnóstico da contaminação por metais pesados em Santo Amaro – BA. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2004, 2(9): 140-155.

Manahan, SE. *Environmental Chemistry*, 6th edition. Lewis Publishers: Boca Raton, 1994, 811p.

Mauri, A; Oliveira, P; Macci, JP; Louzada, AG; Rocha, FA; da Silva, JO. Avaliação da degradação ambiental do rio Timbuí, município de Santa Teresa – ES. Caxambu, Brasil. *Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil*, Volume Único, 2007: 1-2.

Niemeyer, JC; da Silva, EM; Sousa, JP. Desenvolvimento de um Esquema para Avaliação de Risco Ecológico em Ambientes Tropicais: Estudo de Caso da Contaminação por Metais em Santo Amaro da Purificação, Bahia, Brasil. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, 2007, 3(2): 263-267.

Nogueira, TAR; Oliveira, LR; de Melo, WJ; Fonseca, IM; de Melo, GMP; de Melo, VP; Marques, MO. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. *R. Brasi. Ci. Solo*, 2008, 32: 2195-2207.

Oga, S. *Fundamentos de Toxicologia*, 2ª edição. Atheneu Editora: São Paulo, 2003, 474p.

Okonkwo, JO; Mothiba, M. Physico-chemical characteristics and pollution levels of heavy metals in the rivers in Thohoyandou, South Africa. *Journal of Hidrology*, 2005, 308: 122-127.

OMS. *Elementos traço na nutrição e saúde humanas*. 1ª edição. Roca Ltda. Editora: São Paulo, 1998, 297p.

Ornelas, VC. *Diagnóstico Ambiental da Região Estuarina do Rio Jacuípe e Avaliação do Perfil Adsorptivo de Sedimentos Frente ao Chumbo* (Dissertação). Universidade do Estado da Bahia, Salvador-BA, 2008, 56p.

Oymak, T; Tokalioglu, S; Yilmaz, V; Kartal, S; Aydin, D. Determination of lead and cadmium in food samples by the coprecipitation method. *Food chemistry*, 2009, 113: 1314-1317.

Pigozzo, ATJ; Gobbi, MA; Scapim, CA; Lenzi, E; Júnior, JL; Breda, CC. Disponibilidade de metais de transição no solo tratado com lodo de esgoto. *Acta Scientiarum Agronomy*, 2004, 4(26): 443-451.

Pró-cobre – <http://www.pro-cobre.org> (site acessado em 19/08/2009).

Resende, M; Curi, N; de Rezende, SB; Corrêa, GF. *Pedologia – base para distinção de ambientes*, 4ª edição. Núcleo de Estudo e Planejamento e Uso da Terra: Viçosa, 2002, 338p.

Resende, M. *Pedologia*, 5ª edição. Editora da UFV: Viçosa, 1995, 100p.

Riba, I; DelValls, TA; Reynoldson, TB; Milani, D. Sediment quality in Rio Guadiamar (SW, Spain) after a tailing dam collapse: Contamination, toxicity and bioavailability. *Environment International*, 2006, 32: 891-900.

Rocha, JC; Rosa, AH; Cardoso, AA. *Introdução à Química Ambiental*. 1ª edição. Bookman Companhia Editora: Porto Alegre, 2004, 154p.

Rodrigues, OMPR; Carnier, LE. Avaliação do Desenvolvimento Geral de Crianças de um a Cinco Anos de Idade Contaminadas por Chumbo. *Interação em Psicologia*, 2007, 11(2): 269-279.

Roman, TRN; de Lima, EG; Azoubel, R; Batigália, F. Toxicidade do Cádmio no Homem. *HB Científica*, 2002, 1(9): 43-48.

Rybicka, EH; Adamiec E; Aleksander-Kwaterczak, U. Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments. *Limnologica*, 2005, 35: 185-198.

Sabino, CVS; de Abreu, JF; Lobato, W; Sabino, GS; Knup, EAN. Análise de alguns aspectos da qualidade da água da Bacia do Rio Paraopeba utilizando estatística multivariada. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, 2008, 2(8): 6-18.

San Jorge, M; de Vitto, LM; Lamônica, DAC; Hage, SRV. A exposição ao chumbo como fator de risco para alterações no desenvolvimento da linguagem. *Rev. Soc. Bras. Fonoaudiol*, 2008, 13(2): 161-165.

Santos, RS; Martins, ML; Marengoni, NG; Francisco, CJ; Piazza, RS; Takahashi, HK; Onaka, EM. *Neoechinorhynchus curemai* (Acanthocephala: Neoechinorhynchidae) in *Prochilodus lineatus* (Osteichthyes: Prochilodontidae) from the Paraná River, Brazil. *Veterinary Parasitology*, 2005, 134: 111-115.

Sharma, RK; Agrawal, M; Marshall, FM. Heavy metals in vegetables collected from production and market sites of a tropical urban area of India. *Food and Chemical Toxicology*, 2009, 47: 583-591.

Shinzato, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, 2007, 27/28 (1/2): 65-78.

Silva, FL; Moreira, DC; Bochini, GL; Ruiz, SS. Desempenho de dois índices biológicos na avaliação da qualidade das águas do Córrego Vargem Limpa, Bauru, SP, através de macroinvertebrados bentônicos. *Pan-American Journal of Aquatic Sciencies*, 2007, 2(3): 231-234.

Singh, KP; Mohan, D; Singh, VK; Malik, A. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hidrology*, 2005, 312: 14-27.

Slavek, J, Wold, J, Pickering, WF. Selective extraction of metal ions associated with humic acids. *Talanta* 1982; 29(9): 743-749.

Sparks, DA. *Environmental Soil Chemistry*. 2nd edition. Academic Press: Amsterdam, 2003, 352p.

Swaine, MD; Adomako, J; Ameka, G; de Graft-Johnston, KAA; Cheek, M. Forest river plants and water quality in Ghana. *Aquatic Botany*, 2006, 85: 299-308.

Tam, KH. *Environmental soil science*. Marcel Dekker Inc.: New York, 1994, 304p.

Tavares, T.M. *Avaliação de efeitos das emissões de cádmio e chumbo em Santo Amaro-Bahia*. (Dissertação). Universidade do Estado de São Paulo, 1990, 273p.

Teixeira, W; de Toledo, MCM; Fairchild, TR; Taioli, F. *Decifrando a Terra*. Oficina de Textos: São Paulo, 2003, 557p.

Tong, S. Lead exposure and cognitive development: Persistence and a dynamic pattern. *J. Paediatr. Child Health*, 1998, 34: 114-118.

Uluozlu, OD; Tuzen, M; Mendil, D; Soylak, M. Assessment of trace element contents of chicken products from Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163: 982-987.

Uminho - http://www.dct.uminho.pt/docs/mat_rec/9.pdf (site acessado em 23/01/2009).

Waegeneers, N; De Steur, H; De Temmerman, L; Van Steenwinkel, S; Gellynck, X; Viaene, J. Transfer of soil contaminants to home-produced eggs and preventive measures to reduce contamination. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 4438-4446(a).

Waegeneers, N; Hoenig, M; Goeyens, L; De Temmerman, L. Trace elements in home-produced eggs in Belgium. *Science of the Total Environment*, 2009, 407: 4397-4402(b).

Wienhold, BJ; Andrews, SS; Karlen, DL. Soil quality: a review of the science and experiences in the USA. *Environmental Geochemistry and Health*, 2004, 26: 89-95.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)