

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E GEOLÓGICA.

Contaminação dos aterros urbanos por metais pesados no município de Rio Grande-RS

Cristian Oliveira da Conceição

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de mestre em Oceanografia
Física, Química e Geológica.

Orientador. ProI. Dr. Nicolai Mirlean
Co-Orientador. ProI. Dr. Paulo R. Baisch

Rio Grande, novembro de 2005

Os que lutam

"Há aqueles que lutam um dia; e por isso
são bons;
Há aqueles que lutam muitos dias; e por isso
são muito bons;
Há aqueles que lutam anos; e são melhores
ainda;
Porém há aqueles que lutam toda a vida;
esses são os imprescindíveis. "

Bertold Brecht

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a execução desta dissertação, em especial:

Ao Prof. Dr. Nicolai Mirlean, pela orientação.

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch, pela co-orientação.

A Prof.^a Maria Isabel Machado, pelo auxílio várias vezes concedido e pela participação na banca examinadora.

A Prol. a Maria José Mesquita, pela disponibilidade e participação na banca examinadora.

Aos demais professores do DGEO que sempre estiveram dispostos a ajudar.

Ao chefe do laboratório de oceanografia geológica, professor Gilberto Griep.

Aos professores da pós_ graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica.

Ao Professor Daniel Prado, do departamento de história, pela disponibilidade em ajudar sempre que necessário.

A secretaria de planejamento do município de Rio Grande, que disponibilizou informações sobre a cidade.

A secretaria municipal de serviços urbanos, que forneceu importantes dados sobre urbanização.

A técnica Maria Regina Casartelli pela ajuda na dissertação e amizade.

Ao amigo Vinícius Kutter, pela amizade e pelo auxílio durante todo o desenvolvimento da dissertação.

Ao amigo Hidvanil Cardoso, pela ajuda nas invenções e amizade.

Ao Claubisnei pela paciência e ajuda indispensável a todos os pós -graduandos.

As grandes amigas de pós-graduação sempre dispostas a ajudar, Marina, Cris Noguez e Suzane.

Aos grandes amigos de pós-graduação Pedro, Alan, Carlos, Willian e Éder sempre juntos nesta caminhada.

A amiga Cátia pela ajuda nas pesquisas na biblioteca setorial.

A todos da biblioteca municipal de Rio Grande, pelas informações concedidas.

A Prof. a Elisabeth Itussarry pelo apoio no meu crescimento profissional. As técnicas Glória e Neuza, pelo auxílio em diversos momentos.

A todos amigos do LOG

E em especial aos meus irmãos pelo incentivo e compreensão durante todos os

momentos desta jornada.

A minha mãe, que é uma guerreira, e serve como exemplo, que por mais difícil que esteja uma situação, sempre há esperança de vitória.

Ao meu pai que mesmo não estando mais aqui, estará sempre no meu coração.

A minha namorada Ana Paula, companheira de diversos momentos difíceis que sempre esteve junto comigo, e espero que esteja para sempre.

A família da minha namorada, que hoje posso considerar parte minha família, que me deu muito apoio e me acolheu com carinho nos momentos de dificuldade.

Enfim, a todos que mesmo aqui não citados, participaram da minha vida durante este período.

RESUMO

Contaminação dos aterros urbanos por metais pesados no município de Rio Grande-RS

Devido ao aterramento de partes rasas do estuário da laguna dos Patos com sedimentos e resíduos urbanos o território da cidade de Rio Grande foi aumentado para as atuais dimensões. A cidade durante seu desenvolvimento apresentou diferentes períodos de atividades econômicas. Cada um deles contribuiu de forma diferenciada e com carga própria de contaminantes para o ambiente urbano, ficando refletido nos níveis de contaminação dos aterros por metais pesados a partir do século XVIII. O presente estudo teve como principal objetivo avaliar a contaminação dos aterros urbanos por metais pesados, nas principais áreas costeiras aterradas no município de Rio Grande, bem como avaliar o impacto por estes metais durante a existência da cidade. Destacam-se três grupos de aterros de acordo com seu material de origem: entulhos e resíduos, material de dragagem e solos remobilizados. Oito aterros foram amostrados através de perfurações manuais da superfície do aterro até o primeiro aquífero. Simultaneamente foram recolhidas amostras de vegetação. Para avaliação do *background* local, amostras de solos e plantas da estação ecológica do Taim foram recolhidas. Os metais cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco foram analisados pelo método de espectrofotometria de absorção atômica (EAA) em regime de chama, atomização eletrotermica e "vapor frio". Observa-se que a maioria dos metais pesados encontrados nos aterros apresentaram concentrações médias acima dos níveis de *background*. Os aterros que demonstraram os níveis mais elevados de metais pesados se comparados ao *background* foram: o aterro 02, feito com entulhos no ano de 1963 (cádmio $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, chumbo $1497,6 \text{ mg kg}^{-1}$, cobre $801,2 \text{ mg kg}^{-1}$, cromo $279,5 \text{ mg kg}^{-1}$ – zinco $2978,2 \text{ mg kg}^{-1}$), aterro 04 construído com material de dragagem em 1936 (níquel $72,4 \text{ mg kg}^{-1}$), e o aterro 08 construído com solos remobilizados, entulhos e resíduos em 1737 (manganês $865,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e mercúrio $7,59 \text{ mg kg}^{-1}$). Os grupos de aterros se diferenciam pelo grau de concentração dos metais pesados contaminantes. Observou-se que os aterros de épocas diferentes são caracterizados por distintas associações de metais pesados. Os aterros mais antigos dos séculos XVIII (aterro 08) e XIX (aterro 06) mostraram níveis elevados de chumbo e mercúrio. Os demais aterros do século XX mostram as maiores concentrações de cádmio, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco. Constatou-se que as gramíneas dos aterros em geral refletem o grau de concentração de metais do material dos aterros e apresentam a seguinte ordem: $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$. No estudo de acumulação de metais em diferentes partes da planta realizado nas ciperáceas foram encontradas as maiores concentrações de metais nas raízes quando comparadas com folhas e sementes.

ABSTRACT

Contamination of urban embankments by heavy metals in the city of Rio Grande - RS

Due to the embankment of shallow parts of the estuary of Patos Lagoon with sediments and urban residues the territory of the city of Rio Grande was raised up to the current dimensions. The city during its development presented different periods of economic activities. Each of them contributed in a different way and with its own load of pollutants for the urban atmosphere, being reflected in the levels of contamination of the embankments by heavy metals since the XVIII century. The main objective of the present study is to evaluate the contamination of the urban embankments by heavy metals, in the main coastal landfilled areas in the city of Rio Grande, as well as to measure the impact of these metals during the existence of the city. Three groups of embankments stand out in agreement with its original material: waste and residues, drag material and remobilized soils. Eight embankments were sampled through manual perforations of the surface of the embankment to the first aquifer. Simultaneously, vegetation samples were removed. For evaluation of the local background, samples of soils and plants of the ecological station of Taim were taken. The metals cadmium, lead, copper, chromium, iron, manganese, mercury, nickel and zinc were analyzed by the method of spectrophotometry of atomic absorption (EAA) in flame regime, electrothermal atomization and cold vapor." It has been observed that most of the heavy metals found in the embankments presented medium concentrations above the background levels. The embankments which showed higher levels of heavy metals compared to the background were: embankment 02, made with waste in the year 01 1963 (cadmium $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ - lead $1497,6 \text{ mg kg}^{-1}$ - copper $801,2 \text{ mg kg}^{-1}$ - chrome $279,5 \text{ mg kg}^{-1}$ -iron $59338,7 \text{ mg kg}^{-1}$ -zinc $2978,2 \text{ mg kg}^{-1}$), embankment 04 built with drag material in 1936 (nickel $72,4 \text{ mg kg}^{-1}$), and the embankment 08 built with remobilized soils, waste and residues in 1737 (manganese $865,9 \text{ mg kg}^{-1}$ and mercury $7,59 \text{ mg kg}^{-1}$). The groups of embankments differ in the degree of concentration of the pollutant heavy metals. It has been seen that the embankments of different times are characterized by different associations of heavy metals. The oldest embankments of the XVIII (embankment 08) and XIX centuries (embankment 06) showed high levels of lead and mercury. The other embankments of the XX century have the largest concentrations of cadmium, copper, chromium, iron, manganese, nickel and zinc. It has been verified that grass from embankments reflect in general the degree of concentration of metals of the material of the embankments and they present the following order. $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$. In the study of accumulation of metals in different parts of the plant carried out with the cyperaceae they were found the largest concentrations of metals in the roots when compared with leaves and seeds.

INDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2.0 EMBASAMENTO TEÓRICO	2
2.1 Conceito de metal pesado	2
2.2 Características geoquímicas e gênese dos metais pesados	2
2.2.1 Cádmi	2
2.2.2 Chumbo	3
2.2.3 Cobre	4
2.2.4 Cromo	4
2.2.5 Ferro	5
2.2.6 Manganês	6
2.2.7 Mercúrio	6
2.2.8 Níquel	7
2.2.9 Zinco	7
2.3. Teoria das Barreiras geoquímicas	8
2.4 Fontes de contaminação e biodisponibilidade dos metais pesados para o ambiente	8
2.5 Efeitos dos metais pesados à saúde humana	12
2.5.1 Cádmi	13
2.5.2 Chumbo	14
2.5.3 Cobre	14
2.5.4 Cromo	15
2.5.5 Ferro	15
2.5.6 Manganês	16
2.5.7 Mercúrio	16
2.5.8 Níquel	17
2.5.9 Zinco	17
2.6. Acumulação dos metais nas plantas	18
3.0 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	19
3.1 Localização geográfica do município de Rio Grande	19
3.2 Aspectos geológicos do município de Rio Grande	20
3.3 Hidrografia	23
3.4 Solos	23
3.5 Clima	26
3.6 Biota	27
3.7 Aspectos ecológicos	29
4.0 ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS E DESENVOLVIMENTO DA CIDADE DE RIO GRANDE	30
5.0 HISTÓRICO DA CONSTRUÇÃO DOS ATERROS	34
6.0 JUSTIFICATIVA	36
7.0 OBJETIVOS DO ESTUDO ATUAL	37
7.1- Objetivo Geral	37
7.2- Objetivos Específicos:	37
8.0 MATERIAIS E MÉTODOS	38
8.1 Amostragem	38
8.2 Amostragem dos solos e materiais dos aterros	38
8.3 Amostragem de plantas	39
8.4 Tratamento prévio das amostras	39
8.4.1 Solos	39

8.4.2. Plantas	42
8.5 Tratamento químico das amostras	43
8.5.1 Extração de Metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn)	43
8.5.2 Extração de Mercúrio Erro! Indicador não definido.	43
8.5.3 Digestão Amostras de plantas	44
8.6 Análise dos metais pesados	44
8.7 Métodos de tratamento dos dados	45
9.0 RESULTADOS	47
9.1 Características físico-pedológicas dos pontos de amostragem	47
9.1.1 Aterro 01 – Avenida Presidente Vargas nº 671	47
9.1.2 Aterro 02 – Rua João Lopes Moço (União Fabril)	48
9.1.3 Aterro 03 - Ilha dos Marinheiros (Rua Frederico Albuquerque nº 563)	49
9.1.4 Aterro 04 – Rua Rita Lobato (Refinaria de Petróleo Ipiranga)	50
9.1.5 Aterro 05 – Museu Oceanográfico de Rio Grande.	51
9.1.6 Aterro 06 – Praça Xavier Ferreira (Rua General Osório)	52
9.1.7 Aterro 07 – Rua 24 – Bairro Getúlio Vargas (Porto Novo)	53
9.1.8 Aterro 08 – Praça sete de setembro.	54
9.1.9 Ponto 09 – Lagoa das Flores – Ponto de Background (BG)	55
9.2. Concentrações dos metais pesados	56
9.2.1 Concentrações médias dos metais pesados nos diferentes aterros	56
Cádmio	57
Chumbo	58
Cobre	58
Cromo	58
Ferro	58
Manganês	59
Mercúrio	59
Níquel	59
Zinco	59
9.3 Distribuição dos metais pesados no perfil vertical dos aterros	60
Cádmio	60
Chumbo	61
Cobre	62
Cromo	63
Ferro	64
Manganês	65
Mercúrio	66
Níquel	67
Zinco	68
9.4 Distribuição dos metais pesados entre as diferentes frações de solo no ponto de background	69
9.5 Acumulação de metais pesados na vegetação dos diferentes aterros.	70
9.5.1 Aterro 01	70
9.5.2 Aterro 02	70
9.5.3 Aterro 03	71
9.5.4 Aterro 04	71
9.5.5 Aterro 05	72
9.5.6 Aterro 06	72
9.5.7 Aterro 07	73

9.5.8 Aterro 08	73
9.5.9 Ponto de background- BG	74
10. DISCUSSÃO	75
10.1 Análise da distribuição histórica dos metais pesados nos aterros	75
10.2. Análise da distribuição metais ao longo dos perfis verticais dos aterros	83
10.3 Associações paragênicas dos metais nos aterros	86
10.4. Bioacumulação dos metais pela vegetação dos aterros	89
10.4.1 Absorção dos metais pesados por diferentes matrizes das plantas	91
11. CONCLUSÃO	93
12 - SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	96
13. BIBLIOGRAFIA	97
14. ANEXOS	98

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Localização geográfica do município de Rio Grande.	19
FIGURA 02 - Mapa geomorfológico do município de Rio Grande.	22
FIGURA 03 - Mapa de solos simplificado de Rio Grande, RS.	25
FIGURA 04 - Margens da cidade de Rio Grande.	33
FIGURA 05 - Localização dos aterros estudados no município de Rio Grande.	34
FIGURA 06: Foto do perfurador de solo manual.	38
FIGURA 07: Amostras do material do aterro na superfície.	39
FIGURA 08: Tratamento prévio das amostras de solo para extração.	41
FIGURA 09: Tratamento prévio das amostras de plantas para extração.	42
FIGURA 10: Representação esquemática do perfil do aterro 01.	47
FIGURA 11: Representação esquemática do perfil do aterro 02.	48
FIGURA 12: Representação esquemática do perfil do aterro 03.	49
FIGURA 13: Representação esquemática do perfil do aterro 04.	50
FIGURA 14: Representação esquemática do perfil do aterro 05.	51
FIGURA 15: Representação esquemática do perfil do aterro 06.	52
FIGURA 16: Representação esquemática do perfil do aterro 07.	53
FIGURA 17: Representação esquemática do perfil do aterro 08.	54
FIGURA 18: Representação esquemática do perfil do ponto de <i>background</i> .	55
FIGURA 19: Distribuição do cádmio no perfil vertical do ponto de <i>background</i> .	60
FIGURA 20: Zonas de maior concentração de cádmio no perfil vertical nos aterros 03, 05 e 06.	60
FIGURA 21: Distribuição do chumbo no perfil vertical no ponto de <i>background</i> .	61
FIGURA 22: Tendência decrescente e distribuição irregular do chumbo nos aterros 01, 03 e 04.	61
FIGURA 23: Distribuição de chumbo e mercúrio no perfil vertical do aterro 08	62
FIGURA 24: Distribuição do cobre no perfil vertical ponto de <i>background</i> .	62
FIGURA 25: Distribuição do cobre no perfil vertical do aterro 02.	62
FIGURA 26: Distribuição de cobre e cádmio no perfil vertical aterro 03.	63
FIGURA 27: Distribuição do cromo no perfil vertical do ponto de <i>background</i>	63
FIGURA 28: Distribuição do cromo no perfil vertical do aterro 01 com $K_c < 1$.	63
FIGURA 29: Distribuição do cromo no perfil vertical do aterro 02 com dois picos de concentração.	63
FIGURA 30: Distribuição de ferro no perfil vertical do ponto de <i>background</i> .	64
FIGURA 31: Pico de concentração de ferro no aterro 01	64
FIGURA 32: Pico de concentração de ferro semelhante ao aterro 01 verificado no aterro 03.	64
FIGURA 33: Distribuição de manganês no perfil vertical do solo no ponto de <i>background</i> .	65
FIGURA 34: Tendência decrescente da concentração de manganês ao longo do perfil do aterro 04.	65
FIGURA 35: Diferença de profundidade entre os picos de concentração de manganês e ferro.	65
FIGURA 36: Distribuição do mercúrio no perfil vertical ponto de <i>background</i> .	66
FIGURA 37: Distribuição vertical do mercúrio no perfil vertical do aterro 08.	66
FIGURA 38: Distribuição de mercúrio e cobre no perfil vertical do aterro 02.	66
FIGURA 39: Distribuição do níquel no perfil vertical no ponto de <i>background</i>	67

FIGURA 40: Distribuição do níquel no perfil vertical do aterro 04,02 e 07.	67
FIGURA 41: Distribuição de níquel e cádmio no perfil vertical do aterro 04.	67
FIGURA 42: Distribuição do zinco no perfil vertical no ponto de background.	68
FIGURA 43: Distribuição de zinco no perfil vertical do aterro 02,07 e 08.	68
FIGURA 44: Distribuição de zinco e cobre no perfil vertical aterro 01.	68
FIGURA 45: Concentração média de cádmio em aterros de diferentes períodos históricos.	75
FIGURA 46: Concentração média de chumbo em aterros de diferentes períodos históricos.	76
FIGURA 47: Concentração média de cobre em aterros de diferentes períodos históricos.	77
FIGURA 48: Concentração média de cromo em aterros de diferentes períodos históricos.	78
FIGURA 49: Concentração média de ferro em aterros de diferentes períodos históricos.	79
FIGURA 50: Concentração média de manganês em aterros de diferentes períodos históricos.	80
FIGURA 51: Concentração média de mercúrio em aterros de diferentes períodos históricos.	81
FIGURA 52: Concentração média de níquel em aterros de diferentes períodos históricos.	82
FIGURA 53: Concentração média de zinco em aterros de diferentes períodos históricos.	83
FIGURA 54: Dendrograma de classificação dos aterros em grupos em função da concentração dos metais pesados.	88
FIGURA 55: Dendrograma de classificação dos aterros em grupos em função da concentração de mercúrio.	88
FIGURA 56: Dendrograma de classificação dos aterros em grupos em função da Concentração de chumbo.	89

LISTA DE TABELAS

TABELA 01: Material utilizado no aterro e período de início do aterramento.	35
TABELA 02: limites de detecção com RSD $\leq 10\%$ para os metais pesados analisados nas amostras dos aterros.	44
TABELA 03: Concentrações médias dos metais nos aterros	57
TABELA 04: Diferença de recuperação dos metais pesados entre as frações fina e total nas amostras de solo do ponto de <i>background</i>	69
TABELA 05: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 01.	70
TABELA 06: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 02.	71
TABELA 07: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na em folhas de <i>poaceae</i> no aterro 03.	71
TABELA 08: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 04.	72
TABELA 09: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 05.	72
TABELA 10: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 06	73
TABELA 11: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados em folhas de <i>poaceae</i> no aterro 07	73
TABELA 12: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 08	74
TABELA 13: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação no ponto de <i>background</i> .	74
Tabela 14: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados nas folhas de <i>poaceae</i> dos aterros e de ponto de <i>background</i>	90
Tabela 15: Coeficiente de correlação dos metais pesados entre o material dos aterros e a vegetação. !	90
Tabela 16: Comparação da distribuição dos metais pesados entre diferentes matrizes morfológicas das plantas.	92
Tabela 17: Concentração média dos metais pesados nos solos dos aterros 01 e 04.	92

SIMBOLOS E UNIDADES

BG	<i>Background</i> local
Bg	<i>Background</i> mundial
°C	Graus Celsius
Cd	Cádmio
CdS	Grenockita
cm	Centímetro
Cr	Cromo
CrO ₃	Oxido Crômico
Cu	cobre
Cx	Concentração média do elemento
DP	Desvio Padrão
EAA	Espectrofotômetro de absorção atômica
Fe	Ferro
Fe ⁺²	Ferro divalente
Fe ⁺³	Ferro trivalente
Fe(CrO ₂) ₂	Cromita
g cm ⁻³	Gramas por centímetro cúbico
Hg	Mercúrio
HgS	Cinábrio
HCl	Ácido clorídrico
HClO ₄	Ácido perclórico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
Kc	Coeficiente de concentração
KK	Clark de concentração
Km ²	Quilômetros quadrados
Mg	Miligramas
mg m ⁻³	Miligramas por metro cúbico
mg ml ⁻¹	Miligramas por mililitros
mg kg ⁻¹	Miligrama por quilograma
ml	Mililitros

mm	Milímetros
Mn	Manganês
m/s	Metros por segundo
N ₂	Nitrogênio
NE	Nordeste
nm	Nanômetros
Ni	Níquel
P	Fósforo
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
RSD	Coefficiente de variância
S	Sul
SW	Sudoeste
$\mu\text{g m}^{-3}$	Microgramas por metro cúbico
$\mu\text{g kg}^{-1}$	Microgramas por quilograma
μm	Micrometros
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

A busca crescente de tecnologias para fazer face às necessidades humanas, culminando nos novos processos industriais e seus produtos, produz resíduos em larga escala, que foram e ainda são dispostos deliberadamente na atmosfera, litosfera e hidrosfera. Cada um desses sistemas com sua natural interdependência fornece energia para um sistema integrador; a biosfera. Dada à dependência da espécie humana, desses reservatórios, justifica-se a preocupação com as conseqüências das atividades antropotécnicas que os poluem. Para se avaliar bem os efeitos adversos dos agentes químicos introduzidos no ambiente, é imperativo obter conhecimento básico dos seus efeitos sobre os seres vivos, sobre as concentrações do determinado poluente no ambiente e o grau de exposição da população.

A maioria dos metais pesados ocorre naturalmente no solo em baixas concentrações e em formas pouco disponíveis para as plantas e organismos vivos (Resende *et al.*, 1997). Entretanto, com a intensificação dos processos de produção agrícola e a utilização maciça de insumos industrializados e, mais recentemente com a utilização dos resíduos e subprodutos de processos industriais na agricultura, tem-se observado o enriquecimento de metais pesados nos diversos compartimentos ambientais. No caso dos aterros, muitas vezes os solos e sedimentos que são remobilizados para outros locais, acarretam em grandes mudanças no ambientes naturais, principalmente quando esta carga de material chega contaminado com metais ao ambiente aterrado. A maioria dos aterros na cidade de Rio Grande foram construídos na costa. Muitos destes aterros são clandestinos e envolvem a apropriação e destruição do bem público, pois além de ocupar uma área de uso comum da população, tem-se que considerar que o material utilizado não é inerte e contamina o ambiente (Biasin, 2003).

Os teores dos metais analisados neste trabalho formarão uma base de dados, fundamental para verificação da viabilidade de utilização dos solos e plantas como matrizes de avaliação de risco a população urbana, bem como para análise da contaminação histórica na cidade utilizando aterros construídos em diferentes períodos.

2.0 Embasamento teórico

2.1 Conceito de metal pesado

A expressão "metais pesados", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, podendo-se utilizar como sinônimos "metais traço", "elementos traço", "micronutrientes", "microelementos", entre outros. Designa-se metal pesado o grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g cm^{-3} (Egreja Filho, 1993) As fontes mais comuns de metais pesados no ambiente são fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais (Tavares & Carvalho, 1992; Egreja Filho, 1993).

2.2 Características geoquímicas e gênese dos metais pesados

Os metais pesados apresentam diferentes níveis de concentração em virtude das características geoquímicas próprias de cada ambiente. A ocorrência natural dos metais pesados nos solos depende principalmente do material de origem sobre o qual ele se formou, além é claro de outros fatores como o teor e a composição da fração argila, conteúdo de matéria orgânica e as condições físico-químicas (McGRATH, 1990). Neste capítulo serão abordados resumidamente algumas peculiaridades sobre cada metal pesado estudado neste trabalho.

2.2.1 Cádmio

Na natureza, o cádmio (Cd) é um elemento traço cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,30 mg kg^{-1} . Altas concentrações podem ser encontradas em rochas sedimentares e fosfatos que freqüentemente, contem aproximadamente de 15 mg kg^{-1} de cádmio. Altas concentrações no solo são normalmente encontradas junto às áreas de depósitos de minério de zinco, chumbo e cobre. Estas áreas são freqüentemente caracterizadas pela contaminação local do solo e das águas por cádmio. A mineração destes minérios tem aumentado substancialmente a contaminação por cádmio. A principal fonte natural na atmosfera é atividade vulcânica. Esta fonte foi estimada como sendo responsável pela emissão de 100 a 500 toneladas/ano do fluxo natural do metal. A atividade vulcânica no mar profundo

também faz parte importante do fluxo de cádmio, porém sua quantificação ainda não foi possível obter (WHO, 1992). Sua principal fonte mineral é a grenockita (CdS), a maior parte do cádmio utilizado na indústria foi produzido nos últimos 20 anos (Alloway, 1990), isto mostra o grande aumento de suas concentrações nos ambientes nas últimas décadas. A produção mundial do cádmio alcançou um patamar na década de 70, voltando a aumentar a partir da década de 80. Durante os últimos anos não houve pressão para se regulamentar a redução e/ou eliminação do uso de cádmio em muitos países desenvolvidos. Nos EUA, agências estaduais e federais tem regulamentações sobre o cádmio no meio ambiente. Segundo a agência de proteção do meio ambiente dos EUA (USEPA, 2001) o cádmio é um dos onze metais de uma lista de maiores contaminantes, e uma das metas é a sua redução em 50% até o ano de 2005. A Comissão Européia por sua vez propõe banir todas as baterias de níquel - cádmio contendo mais de 0,002% em cádmio até 1º de janeiro de 2008.

2.2.2 Chumbo

O chumbo (Pb) é um elemento que se distribui sobre toda a crosta terrestre. As concentrações naturais nos solos são estimadas em 17 mg kg^{-1} . A sua utilização já ocorria em épocas bem antigas. As maiores fontes naturais de chumbo são as emissões vulcânicas e o intemperismo. Os principais países produtores de chumbo nos últimos anos foram os EUA, China e Alemanha (DNPM, 2000). A produção no Brasil refere-se exclusivamente ao chumbo secundário, e aparece na produção mundial em pequena proporção, representando aproximadamente 0,63% da produção mundial ao ano (DNPM, 2000). O chumbo secundário é obtido através da recuperação do metal em sucatas e rejeitos. Existem vários países além do Brasil que utilizam exclusivamente da produção secundária deste elemento: Áustria, Colômbia, República Tcheca, Irlanda, Jamaica, Malásia, Holanda, Tailândia, Ucrânia entre outros (Jost, 2001). Ao longo do tempo, seu manuseio tem aumentado progressivamente. Quando em grandes concentrações, o contato humano com esse metal pode levar a distúrbios de praticamente todas as partes do organismo - sistema nervoso central, sangue e rins – culminando com a morte. Em doses baixas, há alteração na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais.

2.2.3 Cobre

O cobre (Cu) é distribuído na natureza principalmente na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Nos solos, apresenta abundância aproximada de 25 mg kg^{-1} . A calcopirita é principal jazida mineral de cobre. Por estar presente na superfície dos solos, a principal fonte natural de cobre são as poeiras. Outras fontes naturais, em ordem de importância são os vulcões, processos biogênicos, incêndios florestais. O vento, por possibilitar a movimentação do metal depositado no solo da superfície terrestre é o fator mais importante na distribuição do metal, distribuindo até 65% do cobre emitido pelas fontes naturais para atmosfera (WHO, 1998).

A combinação única de propriedades do metal, durabilidade, condutividade elétrica e térmica e maleabilidade, determinam sua ampla aplicação (Gunther, 1998). Do total de cobre utilizado anualmente no mundo, 65% é empregado na indústria elétrica e eletrônica, cerca de 15% na construção civil e os restantes 20% em equipamentos de engenharia e domésticos, equipamentos hidráulicos (WHO, 1998). O sulfato de cobre é mundialmente utilizado para inibir o crescimento de algas em reservatórios municipais, equipamentos de irrigação, piscinas e sistemas de refrigeração industrial. Porém somente 7% de sua produção é empregado no tratamento de água, 65% é utilizado na agricultura e 28 % na indústria, incluindo a produção de cromoarseniato de cobre (preservante de madeira), galvanoplastia e manufatura de corantes (ATSR, 1990).

2.2.4 Cromo

O cromo (Cr) é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solos e poeiras (WHO, 1988). A concentração média estimada de nos solos é cerca e 80 mg kg^{-1} . O cromo foi descoberto na Rússia em 1765 por P.S. Pallas, mas o elemento só foi isolado em 1797, pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin (Arfsten *et al.*, 1998) que preparou o metal a partir do tratamento de crocoita (PbCrO_4) com ácido clorídrico diluído. O óxido crômico (CrO_3), resíduo da reação, quando aquecido em presença de carvão (agente redutor) produziu o metal cromo. O nome cromo advém da palavra grega chroma, que significa cor, já que os diferentes compostos de cromo são coloridos. Dois anos após a descoberta de Vauquelin foi descoberta a cromita $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Em 1820 o dicromato de potássio já era utilizado como pigmento pela

industria têxtil, e desde 1879, o minério cromita era rotineiramente utilizado na construção de refratários de altas temperaturas (Arfsten *et al.*, 1998). No ar atmosférico os teores de cromo encontrados são menores que $1\mu\text{g m}^3$, e em água não contaminada os valores estão na faixa de fração de $1\mu\text{g l}^{-1}$. As concentrações de cromo nos solos são baixas (2-60 mg kg^{-1}) e somente uma parte do cromo está disponível para as plantas. Quase todo cromo hexavalente existente no meio ambiente é proveniente de atividades humanas. Os maiores produtores mundiais são África do Sul, Turquia, Casaquistão e a Índia (DNPM, 2001). As reservas de cromo no Brasil correspondem a 0,1% da reserva mundial.

2.2.5 Ferro

É o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre depois do oxigênio, silício e alumínio, com concentração média nos solos em torno de 35000 mg kg^{-1} (Cox, 1997). Ao lado do alumínio, é o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre, sendo de grande importância o metabolismo dos seres vivos (O'Neil, 1994). A maior parte do ferro na crosta terrestre está presente como Fe^{+2} , mas é rapidamente oxidado na superfície da terra a Fe^{+3} . Nesta última forma o ferro é insolúvel na água. Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita, limonita, magnetita e siderita. Todas as rochas e solos contêm ferro (Sienko, 1977, HSDB, 2000). O ferro existente na crosta terrestre (com depósitos por todos continentes) é liberado por fontes naturais para o ar, água, sedimento e solo (Sienko, 1977). A quantidade de ferro em um solo sem interferência antropogênica depende da proximidade deste com rochas naturais e do grau de intemperismo ao longo do tempo. O tipo de solo tem um papel importante na distribuição do ferro. Solos com elevado teor de argila tendem a reduzir a mobilidade e disponibilidade do ferro para os vegetais (Warman & Cooper, 2000)

2.2.6 Manganês

O manganês é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre e atmosfera, na forma particulada, sua concentração estimada nos solos é cerca de 530 mg kg^{-1} . Encontra-se sempre ligado a outros elementos, sendo abundantes nos compostos óxidos. O manganês é o quinto metal e o décimo segundo elemento mais

abundante na crosta terrestre (Mena, 1980). No solo, suas concentrações dependem das características físicas do mesmo, das transformações ambientais dos compostos de manganês naturalmente presentes, da atividade de microorganismos e da incorporação pelas plantas (WHO, 1981). Ocorre em quase todos os tipos de solo, na forma divalente ou tetravalente. Participa de vários processos fisiológicos em animais e vegetais. Nos vegetais participa de processos ligados à respiração, sendo essencial para enzima oxidante lactase. Sua ausência pode afetar a agricultura no âmbito mundial, pois o manganês é importante para os processos fotossintético das plantas. É também essencial para a fisiologia animal em processos de formação de ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios (Thornton, 1995). Desde a antiguidade o óxido de manganês é utilizado na fabricação de vidros, apesar da forma elementar ter sido isolada somente em 1774. Aproximadamente 90% do manganês produzido no mundo é utilizado para produção de ligas de ferro – manganês.

2.2.7 Mercúrio

O mercúrio raramente é encontrado como elemento livre na natureza, porém se apresenta amplamente distribuído em baixas concentrações ($0,05 \text{ mg kg}^{-1}$), por toda a crosta terrestre. As fontes naturais mais importantes são as jazidas do minério cinábrio (HgS), encontrado em rochas próximas de atividades vulcânicas recentes. As fontes naturais mais significativas de mercúrio são as emissões vulcânicas (WHO, 1991). Admiti-se que as emissões naturais sejam da ordem de 25.000 a 125.000 toneladas de mercúrio por ano. As indústrias de cloro-álcali, as de equipamentos elétricos e as de pinturas a base de mercúrio são apontadas como contribuintes de cerca de 55% total do mesmo no ambiente (WHO, 1989). Uma parcela do mercúrio encontrado na água é de origem natural, embora possa ser gerado também, por atividade antropogênica. Fica, portanto difícil de avaliar quantitativamente as contribuições relativas á atividade humana e a natural em relação aos mercuriais que sofrem lixiviação do solo para água.

2.2.8 Níquel

É o 24º elemento em abundância na crosta terrestre. O Níquel (Ni) tem como principal origem geoquímica às rochas magmáticas (máficas e ultramáficas) que contem até 3600 mg kg^{-1} do elemento, no solo sua concentração média mundial estimada é cerca de 20 mg kg^{-1} . As rochas alcalinas sedimentares apresentam baixas concentrações do metal. As emissões atmosféricas, provenientes da combustão de petróleo, são importantes fontes de contaminação dos solos, podendo também ser incorporado ao solo através do uso de fertilizantes fosfatados, que podem conter até 300 mg kg^{-1} do metal. Nos resíduos biossólidos sua presença deve-se principalmente aos efluentes de indústrias que o utilizam em ligas metálicas. Da mesma forma que os outros metais o potencial fitotóxico do níquel pode ser afetado por uma série de fatores. O níquel total do solo apresenta pequena relação com a toxicidade nas plantas, pois apenas uma pequena parte deste elemento está disponível para ser absorvido. As mais importantes fontes são as de minérios na forma de sulfetos, e o processamento de minerais. A produção e o uso indiscriminado deste elemento tem causado grandes problemas de contaminação ambiental (McGrath, 1990).

2.2.9 Zinco

O zinco (Zn) é o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre, sua concentração média mundial nos solos é cerca de 70 mg kg^{-1} . É um importante micronutriente para as plantas, ocorre em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de zinco). Séculos antes de ser reconhecido como um elemento químico, minérios de zinco eram usados na confecção de latão. Entre os metais utilizados na indústria ocupa o quarto lugar atrás do ferro, alumínio e cobre. Esse uso é função principalmente de suas características de superplasticidade. Ele é utilizado na galvanização de outros metais, tais como ferro, para prevenir a corrosão. Nos últimos anos a concentração de zinco em muitos solos tem aumentado, gradualmente, particularmente em países industrializados como uma consequência das atividades humanas. A maior preocupação sobre concentrações excessivas nos solos relaciona-se a absorção pelas plantas e consequentes efeitos adversos às próprias plantas, aos animais e ao homem. O zinco é considerado

elemento não tóxico a aves e mamíferos, que exibem tolerância à presença de altos teores do elemento em sua dieta (Mattiazzo-Prezzoto, 1994)

2.3 Teoria das barreiras geoquímicas

As barreiras geoquímicas se caracterizam por precipitar elementos químicos em virtude das condições específicas encontradas no ambiente. Uma barreira geoquímica possui vários parâmetros a serem analisados: tais como: temperatura, Eh, pH entre outros. As barreiras podem ser caracterizadas pelo tamanho, posição, interligação e migração. Os elementos podem apresentar migração mecânica, biológica, físico-química e antropogênica (Mirlean, 1991). A utilização das principais classes de barreiras geoquímicas irá auxiliar na interpretação da distribuição dos elementos metálicos nos perfis verticais dos aterros.

2.4 Fontes de contaminação e biodisponibilidade dos metais pesados para o ambiente

O solo possui uma grande capacidade de retenção dos metais pesados, porém, se essa capacidade for ultrapassada, os metais alteram sua disponibilidade para o meio. Desta forma penetram na cadeia alimentar dos organismos vivos ou podem ser lixiviados, colocando em risco a qualidade dos sistemas aquáticos adjacentes e as águas subterrâneas.

Cádmio: A contaminação dos solos por cádmio se dá principalmente por mineração, poluição atmosférica de indústrias metalúrgicas, queima de combustíveis fósseis. O cádmio atualmente é um elemento que encontra vários usos como: em fungicidas, baterias, tratamento da borracha, produção de pigmentos, em indústrias de galvanoplastia entre outros (Moore & Ramamoorthy, 1984).

Os processos de transformação do cádmio ocorrem mediante a adsorção pelo solo e de dessorção pela água, que incluem precipitação, dissolução, complexação e troca iônica. Além disso, outros fatores tais como pH e quantidade de matéria orgânica também podem influenciar na disponibilidade do cádmio para a biota. Vários metais pesados são essenciais para atividades microbianas, mas em concentrações excessivas podem causar toxicidade. Algumas plantas revelam grande afinidade para absorver cádmio (espinafre e nabo).

Chumbo: O Chumbo é um elemento tóxico, e ocorre como contaminante ambiental devido seu largo emprego industrial, como por exemplo: indústria extrativa petrolífera, tintas e corantes, de cerâmica e bélica. Encontra-se intensamente no meio em que o homem vive. A população urbana defronta-se com este problema devido à constante emissão por veículos automotores, pelas indústrias, ou ainda pela ingestão de alimentos sólidos e líquidos contaminados (Larini, 1987; Nriagu, 1988). O destino do chumbo no solo, proveniente de atividades antropogênicas, tem sido causa de muitas pesquisas e investigações, devido à entrada desse metal na cadeia alimentar do homem. A contaminação dos solos com chumbo é um processo cumulativo praticamente irreversível aumentando, assim, as concentrações desse metal na superfície do solo, indicando uma disponibilidade de absorção do mesmo pelas raízes das plantas. O uso de elementos aditivos antidetonantes em gasolina como chumbo, são grandes fontes de contaminação de solos e plantas, pois partículas desse metal são aerotransportadas a longas distâncias em torno de rodovias (Adriano, 1986). A translocação do chumbo, pelas raízes, para a parte aérea da planta, representa apenas 3%, sendo que a principal fonte de contaminação é pela deposição nas folhas de compostos de chumbo emitidos na forma de gases, que são absorvidos dessa forma (Biego *et al.*, 1998).

Cobre: O cobre é encontrado em diversos produtos de origem antropogênicas entre elas: corantes de cerâmicas, baterias, eletrodos, tintas, inseticidas, desinfetantes, desodorantes, dessulfurizante em destilados de petróleo, fotografias, na purificação de água e como aditivo alimentar (Moore, 1997). Incluindo as atividades de fundição e mineração. Outras fontes de menor relevância incluem seu uso como antiaderente em pinturas, na agricultura (fertilizante e algicida) e excretas de animais e humanos (WHO, 1998). A utilização de resíduos sólidos, como o lixo doméstico e aqueles precedentes da agricultura em processos de compostagem são fontes riquíssimas desse elemento metálico. A movimentação do cobre no solo depende das interações físico-químicas com os componentes do solo. Em geral liga-se com matéria orgânica, carbonatos, argila ou ferro hidratado e óxidos de manganês. A força iônica e o pH do solo afetam suas cargas superficiais influenciando sua interação iônica. Devido à variedade de condições que influenciam a sua disponibilidade, o total cobre no solo não indica precisamente a deficiência ou excesso deste metal na vegetação (WHO, 1998).

Cromo: As principais atividades humanas na qual o cromo e seus compostos são liberados para o meio ambiente são emissões de fabricas de cimento, resíduos de construção civil, soldagem de ligas metálicas, lixo urbano e industrial, incineração de lixo, fertilizantes e curtumes (WHO, 1988) No solo ele está presente principalmente na forma insolúvel de baixa mobilidade no solo. O padrão de migração vertical do cromo no solo indica que, após um período inicial de mobilidade, ele forma complexos insolúveis, dificilmente lixiviados. O mesmo se dá horizontalmente, o cromo é pouco lixiviado por formar complexos com a matéria orgânica. Enchentes e subsequente decomposição anaeróbia de detritos de plantas podem levar a mobilização do cromo no solo devido à formação de complexos solúveis. Esta complexação é favorecida quando o pH do solo é baixo.

Ferro: As principais fontes de ferro de origem industrial são às emissões pelas atividades de mineração, fundições e soldagens e antidenotantes de gasolina. Entre as fontes urbanas estão os efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano (ILO, 1997). A quantidade de ferro em um solo sem interferência antropogênica depende da proximidade deste com as rochas naturais e do grau de intemperismo ao longo do tempo. O tipo de solo tem um papel importante na distribuição de elementos metálicos. Solos com elevado teor de argila tendem a reduzir a mobilidade e disponibilidade dos metais para os vegetais (Warman & Cooper, 2000). A presença de substancia húmicas no solo leva a maior disponibilidade biológica por aumentar a solubilidade do ferro.

Manganês: As indústrias metalúrgicas são as principais fontes de manganês, porém devido a ser um micronutriente essencial a plantas se encontra na maioria dos fertilizantes. Há ainda varias utilizações na indústria, tais como produção de esmalte porcelanizado e fósforo de segurança na forma de minério, cerâmicas, suplementos alimentares, fertilizantes, fungicidas, rações e produtos farmacêuticos, sendo empregados sais de manganês, produtos desinfetantes, para limpeza de peças metálicas, clareadores, conservantes de flores e frutas e medicamentos na forma de permanganato de potássio (WHO, 1981). O ciclo do manganês no solo envolve as formas divalentes e trivalente do metal, havendo equilíbrio dinâmico entre todas as formas. As plantas absorvem o manganês no estado divalente e a disponibilidade do metal, presente no sol, é influenciada pela atividade dos microorganismos. Sob algumas condições de pH e aeração, a adição de compostos

orgânicos ao solo pode aumentar a redução química do manganês e sua entrada nas plantas (WHO, 1981).

Mercúrio: Existem numerosas fontes não naturais de mercúrio, estas fontes poluem todos os ambientes adjacentes (atmosfera, solos, água, sedimentos, etc) (Mirlean, 1985). As principais emissões antropogênicas de mercúrio incluem os efluentes ou resíduos que ocorriam em antigas plantas eletroquímicas para a produção de cloro-soda, produção de pesticidas, queima de lixo, amálgamas dentais, esgotos hospitalares, descargas associadas à produção de energia, como na combustão de carvão e derivados de petróleo e principalmente mercúrio do material particulado de esgotos industriais e domésticos. A distribuição do mercúrio no solo tem um perfil característico, e sua mobilidade parece ser condicionada pelo potencial de oxidação-redução, pH, drenagem e tipo de solo. Sua mobilidade para as camadas profundas é pequena e dependem da sua redução por processos químicos, por microorganismos, plantas e outros seres vivos, além da sua transformação em formas voláteis de mercúrio (WHO, 1991).

Níquel: O principal uso do níquel é na produção de ligas, na indústria de galvanoplastia, fabricação de baterias (baterias de Ni-Cd), produtos de petróleo, pigmentos e como catalisadores (Moore & Ramamoorthy, 1984). Entre as fontes que contribuem para a elevação de níquel nos solos, estão os materiais agrícolas como os fertilizantes fosfatados que possuem uma pequena porção de níquel, que se apresenta prontamente disponível para ser incorporado pela biota. A deposição atmosférica resultante da queima de combustíveis e óleos, combustão de carvão, fundição, mineração e aplicação de lodos de esgoto no solo (McGrath & Smith, 1990) também contribuem para o aumento das concentrações de níquel, porém o elemento muitas vezes não está disponível para ser incorporado pelos organismos.

Zinco: Para Kiekens (1990), as principais fontes poluidoras de zinco nos solos são as atividades de mineração, uso agrícola de lodos de esgoto e materiais compostados, bem como o uso de agroquímicos, tais como fertilizantes e pesticidas que contêm zinco. Em geral, as plantas absorvem prontamente esses elementos dissolvidos nas soluções do solo, seja na forma iônica ou quelado, seja na forma de complexos, normalmente ocorre em pequenas concentrações na solução do solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

Os elementos podem acumular na fase sólida por diversas formas, com níveis energéticos distintos, estabelece maior ou menor reversibilidade de suas reações. A

complexidade das reações envolvidas nos processos químicos nos solos deve-se aos diversos componentes do solo que se comportam de diferentes formas e interagem entre si, bem como a natureza multielementar do solo. Essa é a razão pela qual muitas vezes torna-se difícil prevermos a biodisponibilidade, a mobilidade e a retenção dos metais pesados no solo.

2.5 Efeitos dos metais pesados à saúde humana

O homem tem sido alvo da exposição à contaminantes que colocam em risco sua qualidade de vida interferindo em sua saúde e sobrevivência. O estudo do comportamento dos metais nos organismo humano é de suma importância para o entendimento dos efeitos adversos que cada elemento pode causar as populações em contato com estes contaminantes.

2.5.1 Cádmio

O cádmio é um dos venenos profissionais e ambientais mais perigosos. O mais conhecido caso de envenenamento por via alimentar de seres humanos por cádmio se deu em Toryama no Japão por volta de 1947, moradores dessa região do Japão, utilizando as águas do rio Jintsu que recebia os despejos e resíduos de uma fundição de Zn-Pb, morriam apresentando os mesmos sintomas, fortes dores nas pernas e costas e com a evolução do quadro clínico, múltiplas fraturas no esqueleto, caracterizando assim a osteomalácia – mineralização inadequada da matriz óssea, e a osteoporose - definida como sendo uma excessiva, porém proporcional, redução de cálcio e matriz óssea (Larini, 1987; Oga, 1996; Casarett & Doull's, 1996). Desde 1950 quando os riscos por exposição ocupacional do cádmio foram reconhecidos, quantidade substancial de informação foi gerada sobre seu efeito tóxico. A toxicidade do cádmio é similar entre humanos e animais. A toxicidade também é similar para diferentes sais e óxidos de cádmio e, embora diferentes em termos da absorção e distribuição, levam aos mesmos efeitos, porém de intensidade diferente devido à cinética. A toxicidade aguda pode ocorrer pela ingestão de concentrações relativamente altas de cádmio, contidas em bebidas ou alimentos. Os alimentos ou bebida podem ser contaminados por utensílios, como potes e panelas contendo esmaltes ou soldas que apresentam cádmio (ILO, 1998). Goyer (1996) relata

sintomas gastrointestinais, como náuseas vômitos, diarreias e dores abdominais, devido ao consumo de bebidas com aproximadamente 16 mg ml^{-1} de cádmio. Refere que a recuperação foi rápida, sem seqüelas compatíveis com aquelas observadas quando em exposições crônicas. A inalação de material aquecido contendo cádmio pode levar a pneumonite química e edema pulmonar. Inalação por exposição aguda a concentrações de 5 mg m^{-3} causa destruição das células epiteliais do pulmão, provocando edema, traqueobronquite e pneumonite em seres humanos e animais (ASTDR, 1997). Os principais efeitos observados na exposição em longo prazo são doenças pulmonares crônica obstrutivas e enfisema, além de distúrbios crônicos dos túbulos renais. Há referencias também a efeitos cardiovasculares e ao sistema esquelético com o citado anteriormente, cuja gravidade é proporcional ao tempo e a intensidade da exposição, devido ao caráter de agente tóxico cumulativo do cádmio. É comprovadamente um agente cancerígeno, teratogênico e pode causar danos ao sistema reprodutivo (WHO, 1992; Goyer, 1996; ATSDR, 1997).

2.5.2 Chumbo

Para a população em geral, a exposição ao chumbo ocorre principalmente por via oral, com alguma contribuição da via respiratória, enquanto que na exposição ocupacional, a via principal é a inalatória, com pequena exposição oral. Considerando a dificuldade de se distinguir as vias específicas e os níveis de exposição ao chumbo, os efeitos desse metal na saúde humana serão relacionados aos níveis de chumbo no sangue.

O chumbo interfere em funções celulares, principalmente através da formação de complexos com ligantes do tipo S, P e N. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados alvos críticos para chumbo, devido a desmielinização e à degeneração dos axônios, prejudicando funções psicomotoras e neuromusculares, tendo como efeitos: irritabilidade, cefaléia e alucinações. Interfere em várias fases da biossíntese da hemoglobina, contribuindo para o aparecimento de anemia sideroblástica (Silva & Moraes, 1987), altera os processos genéticos ou cromossômicos, inibindo reparo de DNA e agindo como iniciador e promotor na formação de câncer (Larini, 1987; Nriagu, 1988; Oga, 1996).

2.5.3 Cobre

A toxicidade aguda do cobre decorrente de sua ingestão não é freqüente em seres humanos, é usualmente relacionada à ingestão acidental ou intencional e a contaminação de bebidas (WHO, 1998). Níveis excessivos de cobre inibem os grupos sulfidrilas de enzimas que são responsáveis por proteger o organismo contra danos provocados por radicais livres. A intoxicação aguda causa dano ao epitélio gastrointestinal, associado à necrose centrilobular do fígado e necrose tubular dos rins (Barceloux, 1999). A exposição crônica pode levar ao espessamento e esverdeamento da pele, dentes e cabelo. Em nível pulmonar pode se observar irritação das fossas nasais, ulcera e perfuração do septo, além de hepatotoxicidade. Como cobre é um elemento essencial, há varias desordens no seu mecanismo de homeostase que resultam na sua deficiência ou toxicidade.

2.5.4 Cromo

Tanto os homens como animais são capazes de converter o cromo (III) inativo a formas fisiologicamente ativas. Ainda que a exposição a elevadas concentrações desta forma do metal possa levar a observação de efeitos adversos, a maioria dos estudos sobre os efeitos a saúde envolve a exposição a cromo metálico e a cromo (VI) (ATSDR, 2000).

Muitos fatores que devem ser avaliados nos estudos sobre a toxidade dos compostos de cromo, principalmente a pureza desses compostos de cromo (III) que podem estar contaminados com pequenas quantidades de cromo (VI), o que dificultaria a interpretação dos estudos com animais de experimentação e a avaliação da exposição ocupacional. Como o cromo (VI) é rapidamente reduzido em cromo (III) no organismo, torna-se difícil distinguir os efeitos nocivos a cada espécie em separado (ATSDR, 2000). O cromo metálico não parece ser nocivo à saúde. Os compostos de cromo (VI) podem provocar dermatites, úlceras cutâneas, inflamação nasal, câncer de pulmão, perfuração do septo nasal, e em menor extensão, lesões nos rins. O cromo (III) é menos tóxico do que cromo (VI) (ATSDR, 2000).

2.5.5 Ferro

As evidências de toxicidade na exposição aos óxidos de ferro em humanos é controversa. Há inúmeros estudos relatando alteração no parênquima pulmonar. Evidenciada por raio-X em mineradores denominada “hematita do pulmão do mineiro”, soldadores, polidores, trabalhadores de fundição e de processos eletrolíticos expostos a poeira ou fumo de óxido de ferro. O envolvimento do ferro na geração de radicais hidroxila foi estudado por Gilmour et al. (1996). Partículas em suspensão com diâmetros inferiores a 10 micra, são associados com patologias respiratórias por serem respiráveis. Segundo os autores tudo indica que estas partículas estejam implicadas na formação de radicais hidroxilas, em meio aquoso.

Muitos sais solúveis de ferro são irritantes para a pele e para o trato respiratório quando inalados na forma de poeiras e misturas; irritação do trato gastrointestinal também ocorre quando os sais são ingeridos (NIOSH,1996). A toxicidade de muitos compostos de ferro é devida ao radical com o qual está associado. Por exemplo, arsenato e arsenito férrico possuem propriedades tóxicas correspondentes aos compostos arsenicais (HSDB, 2000). A intoxicação aguda é quase sempre acidental e é devida a ingestão de medicamentos contendo ferro e ocorre mais facilmente entre crianças.

2.5.6 Manganês

O manganês apresenta uma toxicidade oral e dérmica pouco significativa devido a sua baixa solubilidade. Estudos sugerem a exposição a altas concentrações ambientais pode originar inflamações nos pulmões (pneumonia química). Alta incidência de pneumonia tem sido associada a concentrações acima 210 mg m^{-3} , no ambiente de trabalho. Efeitos como tosse seca, náusea, dor de cabeça, fadiga, dispnéia, têm sido observadas após exposições a altas concentrações de óxidos de manganês. A contaminação de líquido de diálise com 3,2 % de sulfato de manganês foi associado à sonolência e dores abdominais (Barceloux, 1999). Os órgãos alvo primários após exposições crônicas ao manganês e seus compostos são os pulmões e o cérebro.

2.5.7 Mercúrio

A intoxicação aguda com vapor de mercúrio pode provocar irritação grave das vias respiratórias, pneumonite química e, em vários casos, edema pulmonar. A ingestão de compostos inorgânicos resulta em sintomas de corrosão e irritação gastrointestinal, nomeadamente vômitos, diarreia com sangue e dores de estômago. Posteriormente podem ocorrer choque e disfunção renal aguda, com uremia (WHO, 1991). A exposição cutânea a compostos de mercúrio pode resultar em irritação local. Os compostos de mercúrio encontram-se entre os alérgenos mais comuns em indivíduos com dermatites de contato. A intoxicação crônica pode desenvolver-se poucas semanas após o início da exposição ao mercúrio. A sintomatologia depende da exposição e do tipo de mercúrio em questão, podendo envolver a cavidade oral, o sistema nervoso e os rins. Os principais efeitos são sintomas neurológicos adversos, tremores, vertigens, irritabilidade e depressão, associados à salivação, estomatite e diarreia, descoordenação motora progressiva, perda de visão e audição e deterioração mental decorrente de uma neuroencefalopatia tóxica, na qual as células nervosas do cérebro e do córtex cerebelar são seletivamente envolvidas (HSDB, 2000). O metilmercúrio é considerado um possível carcinógeno para o homem. Afeta o sistema nervoso e cardiovascular, lesa o cérebro, causa paralisia, dormência nos lábios, perda de memória, dor de cabeça e distúrbios emocionais (Goyer, 1996).

2.5.8 Níquel

Casarett and Doull's (1996) relatam que o níquel é um elemento carcinógeno às vias respiratórias e que tem sido demonstrado durante 40 anos que a exposição ocupacional predispõe o homem ao câncer de pulmão, laringe e nasal. Em 1958, estudos epidemiológicos, feitos em trabalhadores de uma refinaria de níquel na Inglaterra, verificaram que eles apresentavam um risco 150 vezes maior de terem câncer nas vias respiratórias que pessoas não expostas (Sunderman, 1989).

2.5.9 Zinco

O zinco é um elemento essencial, com um consumo diário de 10 -200 mg para os seres humanos, à maior parte do zinco que entra no organismo está relacionada à dieta. Mais de 200 metaloenzimas requerem o zinco como cofator. Porém a absorção excessiva do metal pelos organismos, pode produzir irritação e

lesões no trato intestinal, podendo ainda levar a necrose renal ou nefrite, nos casos mais severos. A exposição ocupacional a fumaça contendo óxido de zinco provoca fadiga, calafrios, febre, mialgia, tosse, leucocitose, sede, sabor metálico na boca e salivação. Os compostos de zinco não são considerados carcinogênicos (Mattiazzo-Prezzoto, 1994).

Os metais pesados representam um risco potencial à saúde humana e são definidos pela OMS como contaminantes prioritários pela sua toxicidade, permanência no ambiente, mobilidade e bioacumulação. Isto gera uma permanente preocupação pública e deve servir de ponto de partida para realização de processos de avaliação de risco. Muitos dados sobre efeitos dos poluentes metálicos nos humanos, ainda se ressentem de mais estudos para avaliar os potenciais efeitos às populações expostas a estes contaminantes.

2.6 Acumulação de metais nas plantas

A absorção dos elementos metálicos pelas células, particularmente pelas raízes, é facilitada por mecanismos próprios de transporte e acumulação, pois vários metais são realmente necessários às plantas como micronutrientes. No entanto, a planta não pode evitar a entrada de elementos tóxicos pelos mesmos mecanismos. Os metais exercem um efeito tóxico devido, principalmente, à sua interferência no transporte eletrônico da respiração e da fotossíntese e na inativação de enzimas vitais.

Como organismos sésseis, as plantas estão sempre expostas ao estresse das emissões locais, e em maior intensidade do que os humanos ou os animais. Por essa razão, elas podem ser utilizadas como bioindicadores em relação a uma variedade de substâncias tóxicas. Bioindicadores são organismos ou uma comunidade de organismos sensíveis à poluição como fator de estresse e respondem por meio de alterações dos seus processos vitais ou pela acumulação do poluente.

3.0 Descrição da área de estudo

3.1 Localização geográfica do município de Rio Grande

O município de Rio Grande está localizado na planície costeira do Rio Grande do Sul, entre os paralelos 31° 47' 02" e 32° 39' 45" de latitude Sul e entre os meridianos de 52° 03' 10" e 52° 44' 10" de longitude oeste. O município tem uma área de 3.338,335 km² e conta com quatro distritos (Ilha dos Marinheiros, Povo Novo, Taim e Vila da Quinta). Limita-se ao norte com o município de Pelotas e a Laguna dos Patos. Ao sul limita-se com o município de Santa Vitória do Palmar, a leste com o oceano Atlântico e a oeste com Pelotas e Arroio Grande através da lagoa Mirim e canal de São Gonçalo. A sede do município é a cidade de Rio Grande com área total aproximadamente 895 km² (Fig. 01).

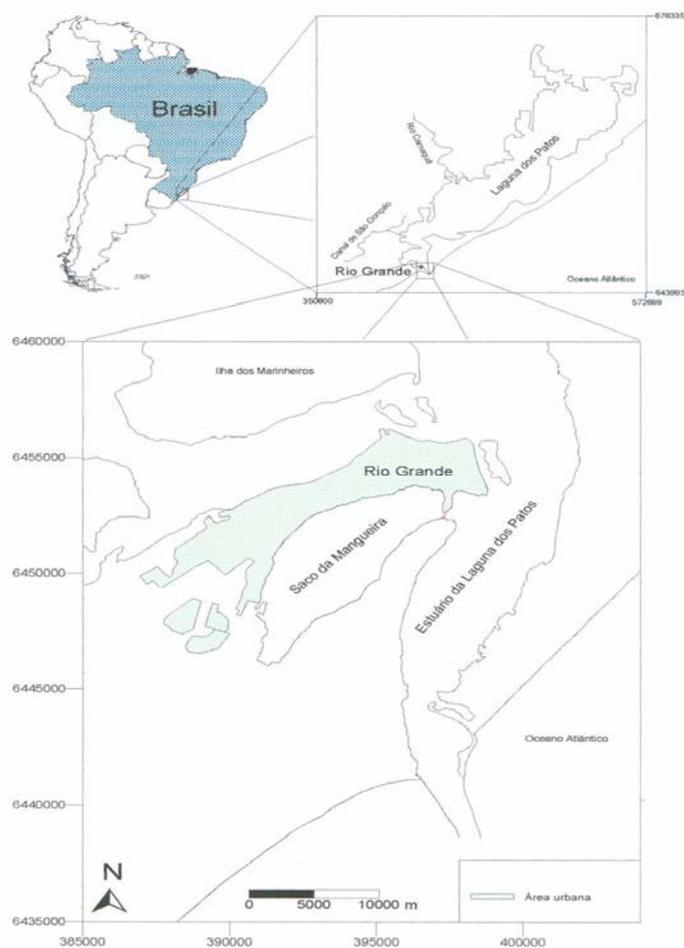


FIGURA 01: Localização geográfica do município de Rio Grande (fonte: adaptado de Cavalcante, 2002).

3.2 Aspectos geológicos do município de Rio Grande

A área de estudo está inserida na porção emersa da planície costeira do Estado, compreendida dentro da província geológica costeira do Rio Grande do Sul,

que por sua vez é composta pela bacia de Pelotas e pelo escudo cristalino. A bacia marginal de pelotas foi formada pela deposição de sedimentos continentais clásticos, transicionais e marinhos, com espessura superior a 8000 metros, durante transgressões e regressões do nível do mar ocorridas no Cenozóico. Compreendido nesta unidade geológica, foi formada o sistema Laguna dos Patos-Mirim, durante os quatro sucessivos ciclos transgressivos - regressivos ocorridos desde o Pleistoceno superior até o Quaternário (Calliari, 1998).

Geomorfologicamente, o estuário da laguna dos Patos é formado por depósitos terciários e quaternários das terras baixas do sistema Lagunar Patos-Mirim e barreira multicomplexa, caracterizados por depósitos eólicos, cordões arenosos, planícies arenosas, campos de dunas moveis e estáveis e terraços lagunares (Calliari, 1998) (Fig 02).

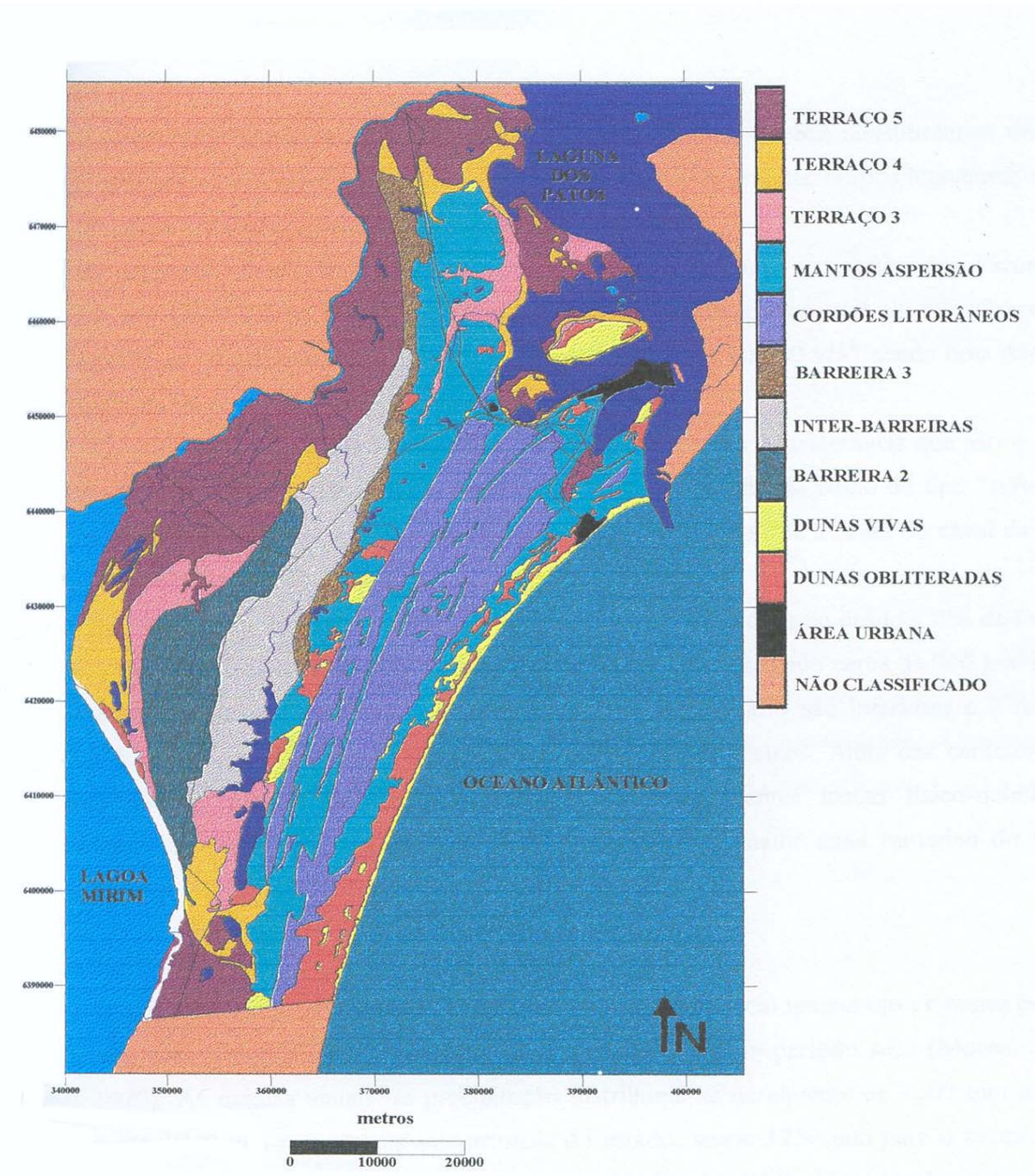


FIGURA 02: Mapa geomorfológico do município de Rio Grande (Modificado de Long, 1989)

3.3 Hidrografia

Os recursos hídricos da planície costeira do Rio Grande do Sul constituem-se um dos maiores complexos lagunares do mundo, onde se destacam três grandes corpos aquáticos, sendo estes, a laguna dos Patos, a lagoa Mirim e a lagoa Mangueira. O principal objeto de estudo é a região sul da planície costeira do Rio Grande do Sul, que constitui a maior área lagunar da América do Sul com 10360 km², sendo uma das mais importantes da terra (IBGE, 1986). Ao norte da laguna dos Patos deságuam cinco rios de portes consideráveis que são o Jacui, Gravataí, Sinos, Guaíba e Camaquã. A Laguna dos Patos é classificada como do tipo “sufocada” por apresentar uma única e estreita comunicação com o mar, que se dá através do canal da Barra de Rio Grande (Kjerfve, 1986). Admiti-se que a região estuarina da Laguna dos Patos estende-se desde a Ilha da Foz de Iguaçu ao norte, até os molhes de acesso ao Oceano Atlântico sul perfazendo cerca de 900 km² (Closs & Medeiros, 1965). Em geral, as profundidades dentro do estuário são inferiores a 2 metros, com exceção dos canais de navegação que podem ter mais de 10 metros. Além das características inerentes de um sistema transacional onde ocorrem importantes trocas físico-químicas e sedimentares, o estuário da laguna dos Patos constitui-se na maior zona estuarina do sul do Brasil (Kjerfve, 1986)

3.4 Solos

Em geral, os solos do local são predominantemente arenosos, ácidos, distróficos, extremamente pobres em argilas e em nutrientes minerais para as plantas (Ker *et al.*, 1986). O substrato para o solo na área de estudo é constituído pelos depósitos eólicos, predominantemente de areia quartzosas, formados no Terciário. Sobre este substrato formaram-se solos do tipo podzólicos ou areia quartzosa, enquanto que sobre áreas úmidas e alagadiças formaram-se solos do tipo planossolo, podzólico hidromórfico e gleico (Fig. 03).

Os solos da classe podzol que ocorrem na área de estudo são profundos, com textura arenosa/média, ácidos, com baixos valores de soma e saturação em bases, muito pobres em matéria orgânica e nutrientes minerais (Tagliani, 1997). Pertencem a unidade de mapeamento Tuia (Brasil, 1973) e podem ter inclusões de planossolo e solos hidromórficos em zonas de baixios. Ocorrem em áreas de relevo

suavemente ondulado, em altitude em torno de 15 metros, relativamente bem drenados e cobertos por campos de pastagens com gramíneas e leguminosas. Possuem horizontes A-B-C ou A-E-B-C, com horizonte A fraco, levemente ácido; no horizonte B, de caráter ácido, apresenta acumulação e precipitação de materiais amorfos ativos, compostos de matéria orgânica e alumínio, com presença ou não de ferro iluvial (Tagliani, 1997; Brasil, 1973).

Os solos tipo planossolos e gleicos podem variar de húmicos a pouco húmicos, de eutróficos a distróficos, com textura média a argilosa. Ocupam áreas de relevo plano, mal drenadas, nas bordas das lagoas. Desenvolve-se a partir de sedimentos finos depositados pelo sistema lacustre e enriquecidos por resíduos vegetais. Apresentam horizontes A-E-B-C, com pH ácido no horizonte A podendo passar a levemente alcalino no restante do perfil. No horizonte B ocorrem condições redutoras e acúmulo de sais solúveis e argilas (ilita e esmectita) (Salomão & Antunes, 1998)

Os solos tipo Areia quartzosa apresentam perfil excessivamente drenado, tipicamente arenosos, constituídos de quartzo e argilas de baixa atividade. As áreas pertencentes à unidade de mapeamento dunas ocupam áreas ao longo de toda a faixa costeira e em torno de lagunas e lagoas. Ainda são atuantes processos de deposição eólicos, formando dunas móveis que podem atingir 10 a 25 metros de altura. Já as áreas pertencentes à unidade Curumim apresentam solos tipo areia quartzosa hidromórfica distrófica, com seqüência de horizontes A-C. O horizonte A é preto (alto teor de matéria orgânica), extremamente ácido e estreito. O horizonte C é de textura areia, levemente ácido (Brasil, 1973).

Nas áreas urbanas, onde foram realizadas várias amostragens, o solo encontra-se bastante alterado pelas ocupações humanas. Foram verificadas várias áreas aterradas, muitas delas há muitas décadas, por diversos materiais, como entulho de construção civil, lixo, areia e terra preta, de origens também diversas.

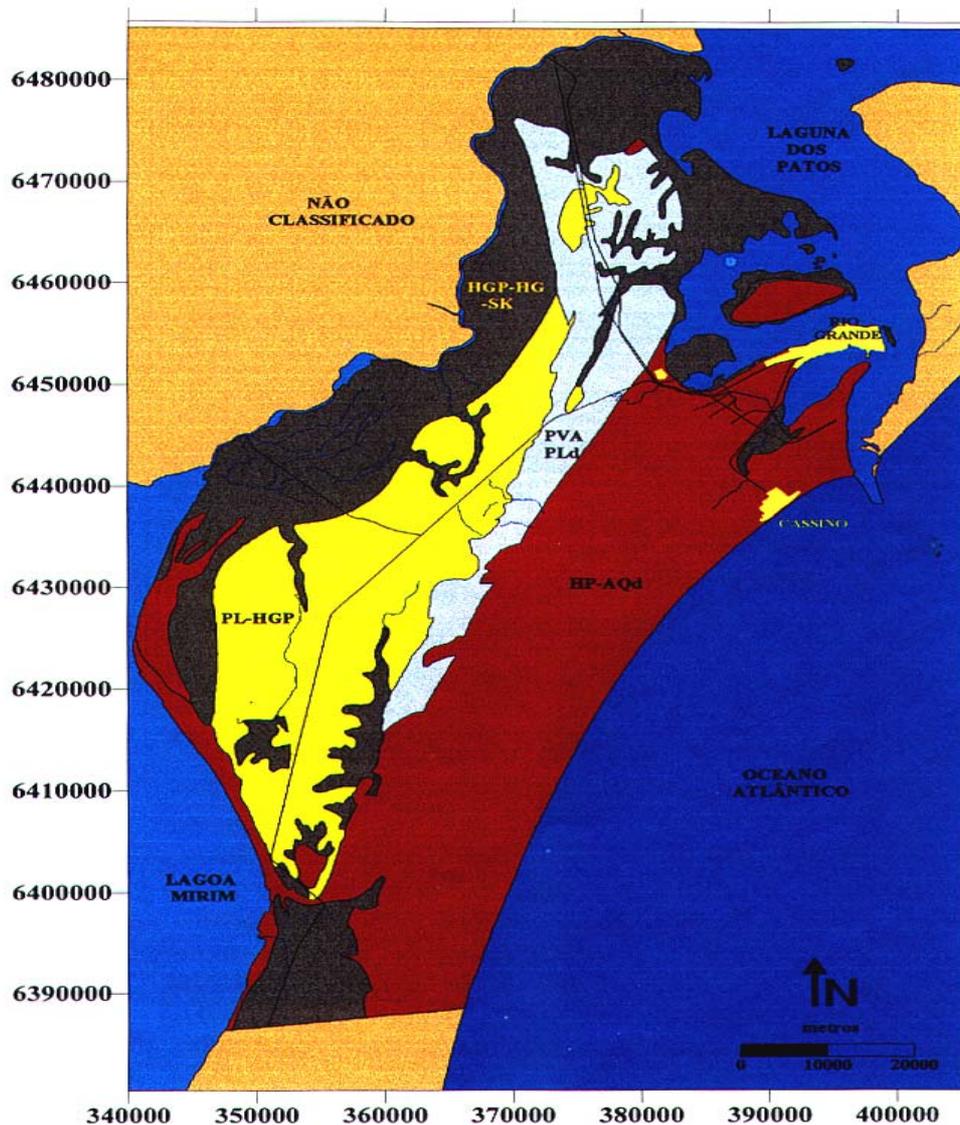


FIGURA 03: Mapa de solos simplificado de Rio Grande, RS. HP-AQd = Podzol hidromórfico e Areias quartzosas; PL-HGP = Planossolo eutrófico e Glei Pouco Húmico eutrófico; PVA-PLd = Podzólico vermelho, amarelo púntico distrófico e eutrófico e Planossolo distrófico e eutrófico; HGP-HG-SK = Glei Húmico, Glei Pouco Húmico, Solo Orgânico Tiomórfico, Solonchack e Podzol Hidromórfico. (Reproduzido de Tagliani, 1997).

3.5 Clima

O estado do Rio Grande do Sul está compreendido na região Sul do Brasil, na fronteira entre as latitudes subtropicais e as latitudes médias, localizadas na zona temperada. É influenciada por diversos sistemas de grande escala, principalmente circulações termicamente forçadas e circulações associadas a sistemas frontais. O primeiro sistema é muito importante por determinar padrões de circulação atmosférica de grande escala e por possuir variação sazonal, influenciando as condições atmosféricas ao longo das estações do ano. O segundo sistema é importante por causar frentes frias, com variações bruscas de temperatura e precipitação. Como resultado desses sistemas, durante o ano todo sopram ventos de NE, com massas de ar de alta umidade e temperatura, porém estáveis, oriundas do anticiclone fixo oceânico do atlântico Sul. É freqüente a incidência do anticiclone polar, principalmente no inverno, com notável deslocamento, gerador de sistemas frontais e tempo instável, produzindo fortes ventos do quadrante sul. Além desses, outros sistemas sinóticos e subsinóticos bem como fatores associados à circulação de grande escala e as circulações locais da América do Sul afetam a região sul do Brasil.

Segundo Klein (1998), com base em vários autores, os ventos dominantes na região costeira do Rio grande do Sul ao longo do ano são os de NE (velocidade média de 5 m/s), por influencia do anticiclone do atlântico sul, seguidos pelos ventos de SW (velocidade média de 8m/s) durante a passagem das frentes frias, as quais são mais comuns no inverno que no verão. A pluviosidade média anual varia marcadamente a cada na, entre 1200 -1500 mm sendo que o padrão e a freqüência de passagem das frentes frias são a principal influencia nessa variação.

O clima da cidade de Rio Grande é classificado como temperado mesotérmico brando, superúmido, sem seca. A temperatura média anual é de 18°C, com menos de 1250 mm de precipitação anual, sendo que as maiores porcentagens acumuladas ocorrem nos meses de julho, agosto e setembro, com verão pouco chuvoso e inverno muito úmido. No entanto, altas precipitações podem ocorrer no verão, quando a precipitação diária ocasionalmente ultrapassa 100 mm. De qualquer forma, o balanço hídrico do verão está associado com déficit sazonal de água (Klein, 1988).

3.6 Biota

O sul da planície costeira do estado tem como feição dominante o complexo lagunar Patos-Mirim. Desse modo, banhados e habitats de águas profundas de diversos tipos caracterizam a planície costeira do extremo sul do Brasil (Asmus, 1998). Nas áreas emersas, a planície costeira do RS tem vegetação nativa representada principalmente por vegetação pioneira (ambientes extremos), vegetação campestre (campos litorâneos) e vegetação florestal (mata de restinga) (Waecher, 1985). Espécies introduzidas, como eucalipto (*Eucaliptus*) e o pinus (*Pinus*), ocorrem em florestamentos em áreas limitadas (Tagliani, 1997), nos arredores das cidades e fazendas ou em áreas mais extensas, com finalidade comercial.

Os campos, com diferentes gradientes de umidade são as paisagens vegetais dominantes. Estes campos naturais possuem baixa qualidade, e, pela má drenagem que apresentam, têm forte limitação aos cultivos agrícolas, sendo mais recomendada a sua utilização como pastagem ou reflorestamento (Tagliani, 1997). Em seguida, os banhados (de águas doces e salobras) são os tipos mais comuns de vegetação, dominando as cotas mais baixas de terreno, podendo apresentar matas brejosas nas suas adjacências. Nas matas brejosas é notável a presença da orquídea *Cattleya intermedia*, espécie rara e ameaçada. Outra unidade de paisagem bastante freqüente na área são as dunas, móveis ou fixas pela vegetação. As dunas móveis encontram-se colonizadas apenas por plantas herbáceas, pioneiras. A vegetação arbórea está restrita á áreas de dunas interiores, mais antigas, formando capões de matas psamófilas.

A fauna terrestre associada às dunas é dominada por insetos, como formigas, moscas, vespas e coleópteros. Estão presentes vertebrados de pequeno porte, como por exemplo, roedores, gambás, tatus, graxains e corujas (Gianucca, 1998). Associado aos banhados, há abundancia de anfíbios, como várias espécies de rãs, sapos e pererecas. Os répteis presentes podem ser exemplificados com a cobra-cipó e a tartaruga. A avifauna, embora se encontre bastante depauperada em áreas com influencia antrópica, chama atenção por ser abundante e diversa na planície costeira, em áreas de floresta, banhados ou praias. Há aves de pouco deslocamento e aves migratórias que utilizam os ambientes do estado como parada durante suas extensas migrações ou como invernada (Voorem, 1998).

Já nas áreas submersas, a composição de espécies é fortemente influenciada pela salinidade e pela energia do ambiente. A área de estudo está próxima à desembocadura da Laguna dos Patos, em sua área com características estuarinas, onde principais ambientes são baías costeiras, protegidas e rasas, e o corpo central, aberto e profundo (Asmus, 1998). É abundante também o fitoplâncton e a fauna microbiana.

A fauna do estuário é sustentada pela grande produção primária, formando densas populações de poucas espécies, somente aquelas que podem suportar o estresse da variação de salinidade por adaptações fisiológicas ou comportamentais. Ocorrem espécies nectônicas como peixe, mamíferos e répteis. Entre a fauna bentônica de fundos moles, os animais da macrofauna mais abundantes são crustáceo, poliquetas e moluscos. O plâncton estuarino por sua vez, é extremamente variável de acordo com a salinidade. Inclui espécies do fitoplâncton (microalgas) e do zooplâncton (copépodos, larvas de peixes e de crustáceos, entre muitos outros) (Seeliger *et al*, 1998)

Em conclusão, os ecossistemas costeiros descritos acima são formados por centenas de espécies, organizadas em comunidades e ecossistemas, que apresentam alta produtividade e sustentam atividades econômicas, tais como pesca e o turismo. Em áreas próximas a centros urbanos e indústrias, como ocorre na área de estudo, os sistemas naturais estão sujeitos a diversos tipos de perturbações antrópicas que contribuem para a diminuição da diversidade específica e alterações na estrutura das comunidades e dos ecossistemas. Muito provavelmente, diversas espécies citadas acima não estão mais presentes em áreas com influência dos efeitos antrópicos, mas permanecem habitando os arredores da mesma.

3.7 Aspectos ecológicos

Na zona costeira se concentra grande parte da população mundial. Estes concentrações urbanas geram uma grande quantidade de resíduos que são liberados para o ambiente. Nossa cidade com cerca de 190.000 habitantes não mostram uma distribuição muito uniforme ao longo do litoral. As áreas habitadas suportam uma densidade muito elevada, principalmente as concentrações urbanas, que estão aglomeradas no centro da cidade. A explosão demográfica vem inclusive ocupando terrenos ganhos do estuário da Laguna dos Patos, através de uma série

de aterros, alguns clandestinos. A cidade de Rio Grande não escapou desta invasão das construções projetadas sem obedecer a uma ética planetária de preservação e totalmente desintegrada do meio ambiente. Grandes urbanizações têm causado transformações nas margens, de tal amplitude que merecem estudos aprofundados.

O crescimento exponencial da população nas últimas décadas e ao desenvolvimento industrial, tem gerado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos como os metais pesados.

Tendo em vista que a disposição de resíduos, principalmente os de origem urbana e industrial no ambiente, tem se tornado prática comum nos últimos anos é evidente que a frequência e a extensão de contaminações poderão aumentar significativamente, trazendo prejuízos à população local. Estudos anteriores de Conceição, 2003; Mirlean, 2000; Cavalcante, 2003 mostram o enriquecimento alguns metais via atmosfera e no solo superficial, porém tem-se necessidade de levantamentos mais específicos sobre as concentrações de metais pesados no ambiente urbano da cidade Rio Grande, para posteriormente construir espectros geoquímicos da distribuição dos mesmos. Dados que serão de fundamental importância para a população local em termos saúde pública e planejamento ambiental.

4.0 Aspectos socioeconômicos e desenvolvimento da cidade de Rio Grande

A cidade de Rio Grande desenvolveu-se em relação à ocupação e o crescimento urbano, devido a fatores físicos/geográficos e sócioeconômicos que provocaram grande crescimento horizontal de suas margens (Fig. 04). A estratégica posição geográfica abriu caminho para atividades econômicas, responsáveis pelo desenvolvimento da cidade. Esta estreita península cercada pelo sistema lacunar e o oceano Atlântico, apresentou inicialmente (século XVIII) dificuldades na sua ocupação urbana, devido ao tipo de terreno, com dunas móveis, zonas de baixos inundáveis, baixas declividades. As regiões mais altas da cidade não ultrapassam 2m metros acima do nível do mar, sendo o lençol freático, portanto, muito superficial. Todos estes fatores afetam o sistema de infra-estrutura e esgoto, desfavorecendo construções de grande porte sobre o terreno (Salvatori, 1994)

Por volta de 1821, a cidade ainda estava restrita à área do porto, desenvolvendo-se sempre às margens do canal. Nesta época, haviam apenas seis ruas atravessadas por becos, e a estrutura era muito precária. O comércio ainda não tinha despontado, surgindo apenas a partir de 1850 com a chegada de imigrantes alemães, italianos e portugueses, que deram grande contribuição na economia local, tanto no comércio quanto na indústria, favorecendo ao aumento da cidade e o avanço horizontal da mesma e conseqüente alteração na morfologia local devido a remobilização de materiais para sua posterior urbanização. Acompanhando o avanço econômico trazido com a construção do cais do Porto Velho, em 1870, e a instalação de diversas indústrias até 1920, vem o crescimento populacional. A ponta da península, lentamente ocupada, especializava-se como centro comercial e de serviços, junto à margem norte, instalaram-se indústrias alimentícias de pescados. Ao sul próximo ao canal de navegação e também aos trilhos da Viação Férrea, instalaram-se indústrias têxteis e a refinaria de petróleo. A maior demanda de empregos e serviços gerados exigiram o aumento da estrutura urbana da cidade e a criação de novos loteamentos (Salvatori, 1994).

Neste período, início do século XX, a cidade desenvolveu-se de modo concentrado, limitado pelas características desfavoráveis do sítio que foram sendo vencidas progressivamente com aterramentos e remobilização dos terrenos naturais, que modificaram a morfologia da cidade em diferentes períodos como ficou evidenciado na figura 05, que sobrepõe os limites da cidade antiga e nos dias atuais (Fig. 05). Até 1950, ocorre um desenvolvimento irregular e espontâneo, com um crescimento intenso, caracterizado por lotes e testadas pequenas, de acordo com os moldes da tradição portuguesa de urbanização. A cidade crescia em direção ao sul, vencendo dunas e conquistando áreas com os aterros realizados pela construção do Porto Novo. Surgem as primeiras preocupações com o planejamento urbano e com a criação de um limite urbano oficial (Biasin, 2003).

No final da década de 50 ocorre a paralisação de algumas atividades fabris, diminuindo o ritmo de desenvolvimento que a cidade vinha assumindo e baixando o nível populacional. Durante este período, o problema da habitação popular era resolvido através da construção de vilas de aluguel, localizadas próximas as indústrias e a Viação Férrea. Os habitantes adquiriram terrenos na periferia e a cidade espalhou-se além dos limites legais. Surgiram as chamadas Cohab e o primeiro plano habitacional do Banco Nacional da Habitação. A partir de 1970, Rio

Grande volta a prosperar com a construção do super porto e do distrito industrial, trazendo modificações no seu perfil. A cidade espalhou-se pela margem do canal de navegação até a Barra. Nesta fase Rio Grande começa a desenvolver sua periferia. Foram criados loteamentos de cunho social e popular junto ao super porto e as indústrias, para as novas funções urbanas, vindas da geração de novos empregos e do aumento da imigração. São conjuntos habitacionais importantes como as Perfilurbs, Pro-morar e BNH, caracterizados como moradias econômicas localizadas na periferia, fora dos limites urbanos legais, sempre com proximidade das vias principais coletoras, induzindo a expansão de maneira rarefeita, horizontal e extensa. Esse crescimento urbano retalhou a cidade em varias partes, dificultando e encarecendo os serviços urbanos e de infra-estrutura. A presença desta importante parcela populacional de baixo poder aquisitivo, impossibilita de pagar os benefícios urbanos, reflete os baixos padrões de urbanização dos bairros da cidade, favorecendo o aumento de aterros ilegais ao longo da margem da laguna dos Patos.

Rio Grande vem aumentando sua capacidade e alcance de comercio pelo seu cais ao longo do tempo. E hoje o único terminal marítimo do extremo sul da América, capaz de processar com eficiência demandas decorrentes da produção latino americana. A ocupação espacial em Rio Grande se dá em relação direta com o mar, desenvolvendo um crescimento horizontal estreito e extenso ao longo das margens.

Vários setores econômicos foram importantes para o desenvolvimento da cidade de Rio Grande em diferentes períodos de sua história. Fazendo com que cada período contribui-se de forma diferente com elementos ou contaminantes específicos das atividades desenvolvidas. O ritmo econômico pode ser dividido em quatro períodos principais: período agropastoril (1650-1850); período do comércio atacadista (1850-1920); período de industrialização (1920-1970) e período do superporto e distrito industrial (Vieira, 1983).

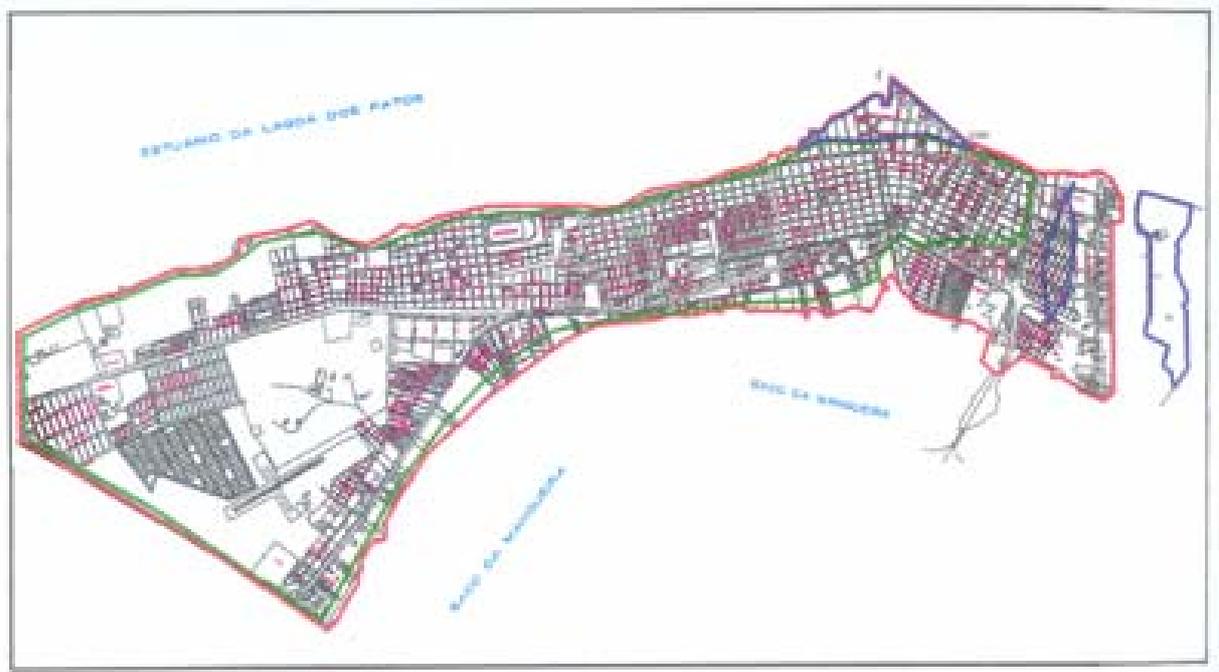


FIGURA 04: Margens do cidade : Linha verde = área de terra original da cidade; Linha azul = áreas originalmente de água; Linha vermelha = margem atual da cidade.
Fonte: Biasin 2003

saibro, cinzas e terra. O aterro 02 apresenta em toda sua estrutura uma grande mistura de materiais (tijolos, vidros, plásticos, matéria orgânica etc). Os aterros 01 e 03 são semelhantes estruturalmente e foram construídos com a finalidade de servir como hortas.

TABELA 01: Material utilizado no aterro e período de início do aterramento.

	Material utilizado no aterro	Período do Aterro
Aterro 01	Solo transportado	1950
Aterro 02	Materiais diversos	1963
Aterro 03	Solo transportado	1900
Aterro 04	Material de dragagem	1936
Aterro 05	Material de dragagem	1970
Aterro 06	Materiais diversos	1836
Aterro 07	Material de dragagem	1915
Aterro 08	Materiais diversos	Aprox. 1737

6.0 JUSTIFICATIVA

O município de Rio Grande apresenta uma zona industrial e portuária bem desenvolvidas e muito próximas à cidade. Este fato aumenta o risco de poluição do território. Desta forma justifica-se a necessidade de dados relativos à concentração de metais no ambiente, com o intuito de avaliar a qualidade do ambiente e o potencial risco dos contaminantes para saúde humana. O presente trabalho nunca foi realizado na cidade, devido a este fato, vimos à importância deste estudo inicial para a avaliação da contaminação por elementos metálicos nos aterros da cidade, além disso, também permitirá a reconstrução da história do impacto dos aterramentos no território da cidade de Rio Grande. O estudo foi realizado prioritariamente em áreas urbanas, os dados obtidos no mesmo podem servir como base para o desenvolvimento de projetos de planejamento urbano e de riscos a saúde da população do município de Rio Grande.

7.0 OBJETIVOS DO ESTUDO ATUAL

7.1- Objetivo Geral

Objetivo geral deste projeto é avaliar a contaminação dos aterros urbanos por metais pesados, nas principais áreas costeiras aterradas no município de Rio Grande.

7.2- Objetivos Específicos:

- Caracterizar a distribuição histórica dos contaminantes em aterros de diferentes períodos;
- Estudar a distribuição dos metais pesados ao longo do perfil vertical nos solos dos aterros;
- Avaliar a contribuição relativa das diferentes fontes (atividade doméstica, redeposição dos solos e resíduos e sedimentos poluídos) na poluição dos aterros;
- Avaliar bioacumulação dos metais pelas plantas de diferentes aterros.

8.0 MATERIAIS E MÉTODOS

8.1 Amostragem

Os recipientes, frascos e materiais utilizados na coleta, estocagem, pré-tratamento e análise foram tratados com solução de HNO_3 10% para eliminação total de metais, sendo enxaguados vigorosamente com água suprapura.

8.2 Amostragem dos solos e materiais dos aterros

Perfurou-se em todos os pontos até o primeiro aquífero para padronizar as amostragens.

As amostras de material do aterro foram obtidas com perfuradores manuais com espiral de 25 centímetros de diâmetro. Cada perfurador tem um cabo de 120 cm, no laboratório foram adaptadas extensões para poder perfurar até 2,5 metros de profundidade (Fig 06). Em cada ponto foi feita uma perfuração até o aquífero. Diferentes estratos do material do aterro perfurado foram perfilados horizontalmente sobre uma lona plástica para análise descritiva do perfil do aterro (Fig 07). Coletaram-se amostras representativas de cada estrato. As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno e transportadas para laboratório para tratamento posteriormente.



FIGURA 06: Foto do perfurador de solo manual



FIGURA 07: Amostras do material do aterro na superfície

8.3 Amostragem de plantas

As amostras de plantas dos respectivos pontos foram recolhidas manualmente com instrumentos de jardinagem de plástico, facas e tesouras de aço inoxidável, quando necessário. Para armazenamento destas amostras foram utilizados sacos de polietileno. As plantas foram identificadas com chaves taxonômicas apropriadas da vegetação local. Todas as plantas foram identificadas no laboratório de geoquímica.

8.4 Tratamento prévio das amostras

Neste capítulo serão abordados os procedimentos de separação da fração fina das amostras dos materiais dos aterros e preparo das amostras vegetais. Ambos até a fase de armazenamento.

8.4.1 Solos

No laboratório os solos foram distribuídos em bandejas e posteriormente foram secos em temperatura ambiente. O procedimento está ilustrado na fig. 08. A

fração fina de 63 micrometros (μm) foi peneirada de todas amostras. Este estudo foi realizado com a fração fina do material do aterro, devido a maioria dos metais pesados estarem ligados a partículas menores (argila e silte). Para peneiragem das amostras, parcelas representativas foram recolhidas através da técnica de quartejamento, que consiste em dividir a amostra em partes iguais e tomar iguais quantidades de cada uma delas para compor a alíquota a ser trabalhada. Posteriormente se distribuiu esta alíquota entre as peneiras plásticas com malha de 63 μm construídas no laboratório para separação da fração fina. As amostras de fração fina foram maceradas com gral de ágata e pesadas em balança analítica. Foram mantidas em frascos de vidro fechados para posterior digestão e análises químicas.

No ponto de Background foram preparadas amostras com a fração fina e amostras com fração total dos solos. O objetivo deste tratamento foi estabelecer uma comparação da eficiência da extração nas diferentes frações. O preparo das amostras totais dos materiais dos aterros foram feitas em subamostras de 300 mg de cada, triturada em gral até pó fino. Posteriormente fez-se a extração utilizando-se os mesmos métodos de extração da fração fina dos solos.

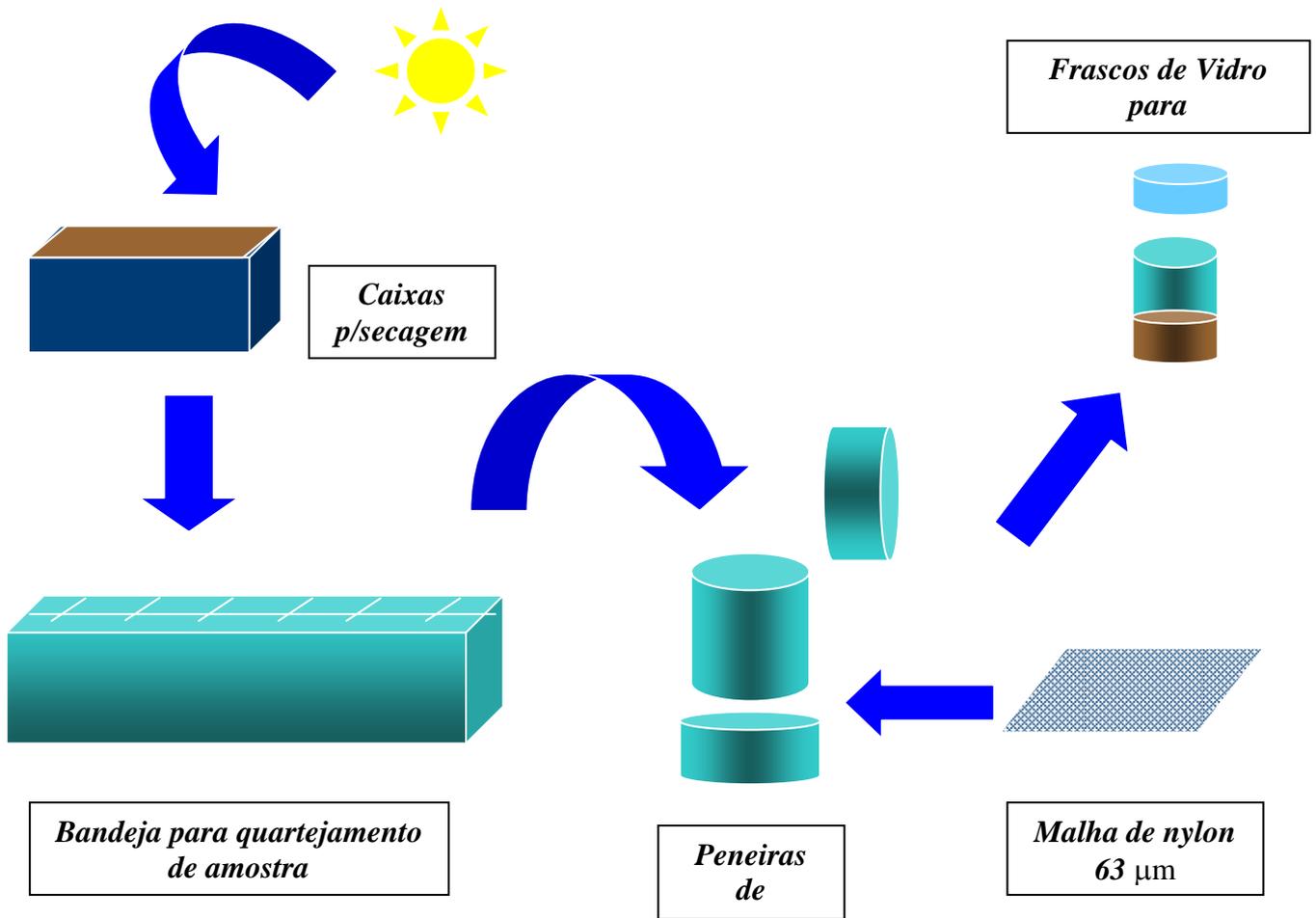


FIGURA 08: Tratamento prévio das amostras de solo para extração

8.4.2. Plantas

As plantas foram pesadas logo após sua coleta para se obter o peso úmido, em seguida algumas plantas foram divididas em sementes, caules, folhas e raízes. Após foram secas em temperatura ambiente. O material seco foi picado com tesouras inoxidáveis e macerado no gral de ágata, novamente pesado e mantido em frascos de vidro hermeticamente fechados para posterior digestão e análise química (Fig 09)

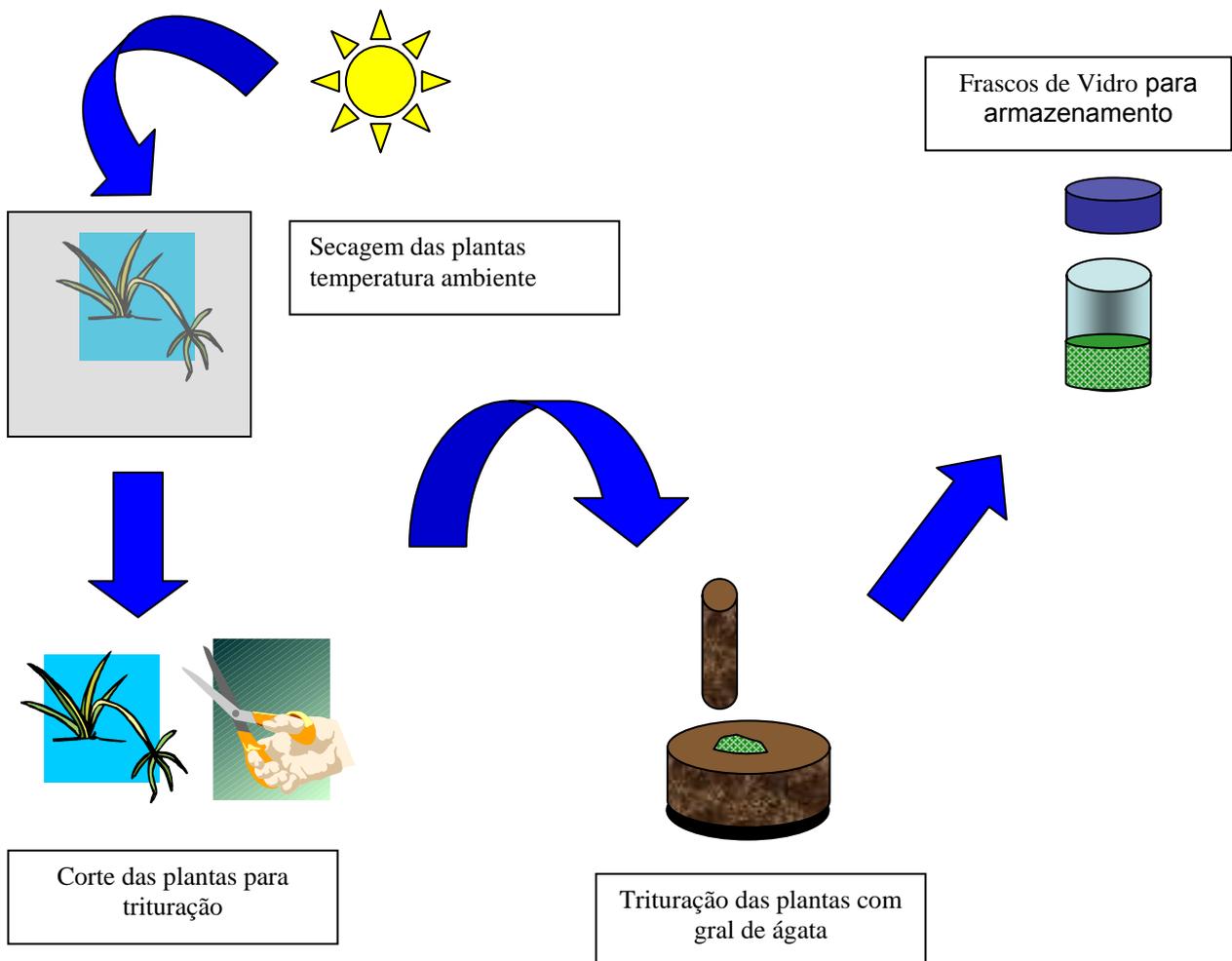


FIGURA 09: Tratamento prévio das amostras de plantas para extração.

8.5 Tratamento químico das amostras

Todos compostos químicos usados nos procedimentos analíticos foram de grau suprapuro. A água utilizada para preparação de soluções, de padrões e limpeza foi obtida com sistema milipore.

8.5.1 Extração de Metais (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn)

Para realizar a extração de metais pesados dos materiais dos aterros utilizou-se 300 mg de amostra macerada da fração fina. Posteriormente foram colocadas em copos de teflon para adição de 4ml de água régia (solução 3:1 de HCl/HNO₃), 3ml de ácido fluorídrico (HF). A solução foi deixada em descanso por toda noite. Posteriormente foi colocada na placa aquecedora elétrica e evaporada até amostra apresentar consistência pastosa, evitando a secagem completa da amostra. O resíduo foi recuperado com a adição de 10ml de HNO₃ 10% e novamente coloca-se na placa aquecedora, apenas para aquecer a amostra. Adicionou-se 20ml de água suprapura e filtrou-se e com papel filtro quantitativo JP41.

8.5.2 Extração de Mercúrio

O método de digestão dos solos para análise de Hg utilizado foi adaptado de Zyrin, 1981. Foram utilizadas 500 mg de amostra do solo colocadas em erlenmeyers de 50ml para posterior adição de 10ml da mistura 5:1 de H₂SO₄ / HNO₃. Os erlenmeyers foram colocados em banho-maria a 60°C até que a suspensão fosse clarificada, o que acontece em torno três horas. Posteriormente as amostras digeridas foram resfriadas a temperatura ambiente para a adição de água suprapura até 40ml de solução. As amostras resultantes foram filtradas com papel filtro quantitativo JP41.

8.5.3 Digestão Amostras de plantas

Para plantas foi utilizado o método adaptado de Zyrin,1981. Uma grama da amostra macerada de planta que foi colocada em erlenmeyers de 50ml, em seguida adicionou-se uma mistura de 3:1 HNO₃ /H₂SO₄ para deixar em descanso por toda noite. Foi adicionado 4ml de ácido perclórico (HClO₄). Posteriormente foi colocada na placa aquecedora elétrica e evaporada até 2ml, após foi adicionada água acidificada até completar 50ml. As amostras resultantes foram filtradas com papel filtro quantitativo JP41.

8.6 Análise dos metais pesados

Os equipamentos utilizados para a determinação dos metais pesados indicadores de poluição foram à espectrofotometria de absorção atômica (EAA); utilizando-se um modelo GBC 932AA e um forno de grafite (GF3000) acoplado ao EAA, os quais foram utilizados para análise de cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco. Para análise de mercúrio utilizou-se um sistema de vapor frio, acoplado a EAA. Todas as amostras foram feitas em triplicatas, com desvio padrão relativo (DP) menor que 6% para todas as amostras. Os Limites de detecção operacionais para os metais estão mencionados na tabela 02.

TABELA 02: Limites de detecção com RSD ≤ 10% para os metais pesados analisados nas amostras dos aterros.

Metal	Comprimento de onda	Limites de detecção (µg l ⁻¹)	Met. de Análise
Cd	228,8	0,5	AAS-FG
Cr	357,9	54	AAS-CHAMA
Cu	324,7	70	AAS-CHAMA
Fe	248,3	9757	AAS-CHAMA
Hg	253,7	0,5	AAS- COLD VAPOR
Mn	279,5	114	AAS-CHAMA
Ni	232	66	AAS-CHAMA
Pb	217	1,7	AAS-FG
Zn	231,9	246	AAS-CHAMA

A validade do método analítico e o desempenho do equipamento EAA foi observado pela sensibilidade, precisão e exatidão controlados pela análise de

amostras padrões internacionais de sedimentos (PACS-2) para os elementos traços cádmio, cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco (Anexo 20). Para avaliação do EAA – Forno de Grafite utilizou-se amostra de material referencia de sedimento marinho poluído “IEAA-356”, examinado por Hovart *et al* (1994). Os analises de material referencia mostraram recuperação dos valores padronizados mais de 95%, que permite avaliar as análises feitas neste trabalho como de boa precisão.

8.7 Métodos de tratamento dos dados

A interpretação dos resultados obtidos foi realizada com auxilio da análise de correlação de Pearson (Anexos 11-19) e outros recursos de estatística básica (Desvio-padrão, média, mediana, mínimos e máximos), utilizando o programa Statistica v.5.1 98 edition. Para verificação da intensidade de contaminação por metais pesados no solo natural utilizou-se o Clark de Concentração ($KK = C/BG$), onde C – concentração média do elemento, e Bg – background mundial. Para verificação da contaminação nos aterros utilizou-se o coeficiente de concentração que corresponde à razão entre a concentração média do elemento metálico (Cx) pelo seu valor de background local (BG). Assim, o valor de Kc permite estimar a fração de origem contaminante ou impacto por metais pesados no meio ambiente. Os valores de Kc próximos à unidade sugerem que o intemperismo continental é a fonte dominante das partículas, enquanto que os maiores do que três são considerados enriquecimentos metálicos anômalos indicando o efeito de outras fontes, onde se incluem as antropogênicas. Os valores de $Kc \geq 1,5$, são admitidos como limite mínimo para o estabelecimento de uma anomalia (Perelman, 1979).

9. RESULTADOS

9.1 Características físico-pedológicas dos pontos de amostragem

9.1.1 Aterro 01 – Avenida Presidente Vargas nº 671

Este aterro situa-se na Avenida Presidente Vargas e começou a ser construído em meados de 1950 com areia de dunas e sofreu constante acréscimo com material orgânico para enriquecimento do solo, para construção de uma horta. O material do aterro apresenta aspecto arenoso com nódulos silte-argilosos. Na superfície (0-20 cm) havia pedaços de tijolos, rochas e vidros. A partir dos 25 cm não há inclusões de resíduos. Havia nos estratos subjacentes, grande quantidade de matéria orgânica. O material aterro possuía aspecto arenoso até cerca 75 cm, a partir desta profundidade até o aquífero (90c m) o material apresenta textura argilo-siltosa. A área do aterro é fechada não permitindo grande tráfego de pessoas pelo local. Este aterro se encontra a margem do Saco da Mangueira.

9.1.2 Aterro 02 – Rua João Lopes Moço (União Fabril)

O aterro 02 começou a ser construído em meados de 1963. A área original era uma zona baixa periodicamente inundada. Este aterro foi feito com material de fontes diversas, predominando resíduos urbanos (entulhos), o que foi confirmado durante a perfuração no local. A superfície é rica em matéria orgânica e apresentou grande quantidade de resíduos urbanos (plástico, metais, rochas etc.) A partir dos 25 cm de profundidade o material do aterro fica mais úmido, ainda com grande quantidade de lixo urbano, aos 35 cm aparecem concreções ferruginosas e a textura do aterro fica mais arenosa até o aquífero, á cerca de 55 cm. A área é privada e se encontra próxima a uma grande industria têxtil fechada há vários anos. A grande quantidade de lixo urbano encontrado no aterro confirma os dados sobre a forma como o aterro foi construído. Este local apesar de ser uma propriedade privada se encontra aberta ao tráfego.

9.1.3 Aterro 03 - Ilha dos Marinheiros (Rua Frederico Albuquerque nº 563)

Este aterro foi feito no início do século XX, com solo transportado de áreas adjacentes e se encontra na margem da laguna dos Patos frontal ao centro urbano de Rio Grande. Sobre este aterro se encontra uma grande horta. O solo tem textura areno-argilosa na superfície e apresenta cor escura e odor forte, apresentando grande quantidade de material orgânico. Até cerca de 25 cm se encontram muitos de anelídeos e o aspecto do material do aterro é bem homogêneo (acinzentado e areno-argiloso), em torno dos 35 cm encontrou-se algumas concreções ferruginosas, o que aconteceu novamente aos 65 cm de profundidade, somente aos 85 cm que o solo muda para uma granulometria mais grossa (arenosa) em tons de cinza claro. Este aterro é o que apresenta aspecto mais semelhante a um solo natural, se aproximando em termos de características de horizontes, fauna de invertebrados e sem resíduos urbanos.

9.1.4 Aterro 04 – Rua Rita Lobato (Refinaria de Petróleo Ipiranga)

Originalmente uma área de marisma que foi aterrada para a construção da Refinaria de Petróleo Ipiranga. Atualmente é uma zona residencial densa, com grande tráfego de pessoas e veículos. A parte superficial do aterro apresenta grande quantidade de resíduos urbanos (tijolos, plásticos, arames, etc.), a parte mais inferior sabe-se que foi aterrada com material de dragagem. Os resíduos são encontrados até cerca de 25 cm, a partir desta profundidade o solo é arenoso em tons de cinza até cerca de 75 cm. Nesta profundidade aparecem lentes de matéria orgânica, que aumentam nos estratos subjacentes. O aquífero surge próximo aos 90 cm de profundidade.

9.1.5 Aterro 05 – Museu Oceanográfico de Rio Grande.

O aterro foi feito em meados de 1970 com material de dragagem da laguna dos Patos, porém de local diferente do aterro 04. Atualmente se encontra sobre esta área museu oceanográfico de Rio Grande. Verifica-se no material do aterro granulometria areno-argilosa em tons de cinza e preto, os estratos subjacentes

mantém a mesma característica. Em torno dos 45 cm de profundidade ocorreram sinais de barreira A-6. A partir dos 55 cm apresenta-se solo hidromórfico acizentado até o aquífero a cerca de 66 cm. A superfície do aterro possui uma rica cobertura vegetal composta na sua grande maioria por ciperáceas e gramíneas. O tráfego de pessoas é médio.

9.1.6 Aterro 06 – Praça Xavier Ferreira (Rua General Osório)

O aterro foi construído em meados de 1836 no centro urbano da cidade de Rio Grande. Possui uma zona de comércio no seu entorno. A praça foi aterrada várias vezes posteriormente a sua construção, porém com quantidades bem menores de material. O aterro na superfície é arenoso em tons de marrom e preto, com fragmentos de tijolos (0-45 cm). No intervalo entre 55 e 75 cm o solo é arenoso um pouco mais grosseiro em tons de cinza. A partir dos 80 cm se encontra novamente tijolos e fragmentos de rochas, o aquífero surge próximos dos 86cm de profundidade.

9.1.7 Aterro 07 – Rua 24 – Bairro Getúlio Vargas (Porto Novo)

Aterro feito para construção do porto em torno de 1920. A ilha do Ladino, coberta de vegetação rasteira, foi escolhida como o local para o estabelecimento do denominado Porto Novo, resultando uma extensa área ganha, aterrada com sedimentos dragados (Habiaga,1997). Na utilização desta área, além da construção do cais e das instalações portuárias (armazéns), existia uma grande área livre, passível de expansão urbana, que contou com diversos projetos de ocupação ao longo do tempo. As contingências dos diversos processos econômicos permitiram a ocupação efetiva de populações de baixa renda, próximas aos locais de trabalho (instalações portuárias e industriais). Nesta perfuração se verificou grande quantidade lixo urbano na parte superficial o solo é arenoso e cinza (0-25 cm), Nos 45 cm de profundidade o solo mostra um aspecto acinzentado e mais úmido que se mantêm nas profundidades seguintes até o aquífero à cerca de 71 cm.

9.1.8 Aterro 08 – Praça sete de setembro.

Teoricamente a zona mais antiga de Rio Grande a receber impacto antrópico, no sentido histórico. Possível local de construção do Forte Jesus-Maria-José e teoricamente um dos pontos mais antigos da cidade. O material deste aterro apresenta-se muito homogêneo até a profundidade de 65 cm, sem muitos resíduos, o material do aterro é escuro e arenoso, a partir desta profundidade a areia começa a ficar um pouco mais clara. No estrato entre 85-95 cm apresenta-se uma faixa de areia muito escura em seguida começa a clarear novamente. A partir dos 105 cm encontrou-se pedaços de louças mostrando sinais de impacto humano. O material fica acinzentado e aparecem concreções ferruginosas e outras incrustações de cor preta. Próximo ao aquífero à cerca de 140cm de profundidade a areia fica mais clara.

9.1.9 Ponto 09 – Lagoa das Flores – Ponto de Background (BG)

Corresponde a área próxima na reserva natural do Taim, conhecida como lagoa das flores. A região do Taim corresponde a uma área de banhados e ocupa de 320 km², fazendo parte dos municípios de Rio Grande e Santa Vitória do Palmar, entre as latitudes 32° 32' e 32° 50' S, e longitudes 52° 23' a 52° 32'. Seus limites são formados em parte pelo Oceano Atlântico e pelas lagoas Mirim e Mangueira. O relevo da região, onde está a estação ecológica do Taim, apresenta-se bastante plano em toda extensão, elevando-se apenas alguns metros acima do nível do mar. Os solos possuem heterogeneidade no perfil com horizontes de húmus. São do tipo gleissolo e planossolo hidromórfico (Gomes *et al*, 1987).

Este ponto não sofreu impacto humano direto, é uma área natural sem utilização econômica e apresenta a vegetação natural. O solo apresenta uma cor muito escura até cerca de 70cm, com aspecto areno-argiloso, depois começa a ficar mais claro e começam a aparecer incrustações escuras mostrando sinais de redução de compostos ferrosos, na porção final, próximo ao aquífero, a areia é muito clara.

9.2 Concentrações dos metais pesados

Através do presente estudo foram quantificadas concentrações de cádmio, chumbo, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, zinco em dois componentes ambientais: solo e vegetais. Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para cada metal nos dois componentes, seguidos de suas análises estatísticas.

9.2.1 Concentrações médias dos metais pesados nos diferentes aterros

Os resultados representados na tabela 03 mostram as concentrações médias, mínimas e máximas de metais pesados encontradas nos aterros. O aterro 02 apresenta as maiores concentrações médias de cádmio, chumbo, cromo, cobre, ferro e zinco. O Aterro 08 mostra as maiores concentrações de mercúrio e manganês e o aterro 04 a maior concentração de níquel. Na comparação entre os aterros, o aterro 01 apresentou os menores valores para cádmio, chumbo, cobre, ferro, mercúrio e níquel, o aterro 04 apresentou o menor valor médio de manganês, o aterro 06 o menor valor de cromo e o aterro 03 o menor valor de zinco. O ponto de BG apresentou as menores concentrações médias para maioria dos metais, com exceção do cromo que apresenta valor médio inferior no aterro 06. Todos os resultados gerais sobre distribuição dos metais nos aterros estão nos anexos 01-10.

TABELA 03: Concentrações médias dos metais nos aterros (mg kg⁻¹)

		Aterro 01	Aterro 02	Aterro 03	Aterro 04	Aterro 05	Aterro 06	Aterro 07	Aterro 08	BG
Cádmio	Média	0,07	0,59 *	0,16	0,35	0,17	0,28	0,49	0,06	0,02
	Mínimo	0,03 *	0,21	0,033	0,04	0,03	0,07	0,04	0,03	0,01
	Máximo	0,09	2,42	0,43	1,34	0,57	0,80	2,71	0,22	0,03
Chumbo	Média	107,1	1497,6	86,9	183,4	48,8	894,5	154,6	960,7	3,4
	Mínimo	18,4	470,4	6,1	51,7	5,1	667,5	61,8	269,1	1,6
	Máximo	194,0	2290,5	138,6	309,0	141,8	2014,5	259,2	1548,0	4,5
Cobre	Média	31,3	801,2	54,4	118,5	48,7	148,1	135,4	165,4	6,7
	Mínimo	16,5	564,8	11,3	2,4	7,8	103,4	69,9	22,8	1,1
	Máximo	52,6	1095,0	132,0	267,6	127,5	185,7	222,2	261,3	9,8
Cromo	Média	55,6	279,5	89,7	96,6	57,7	45,1	93,2	99,2	58,3
	Mínimo	25,4	181,4	36,1	41,5	25,8	22,7	33,5	30,9	25,7
	Máximo	87,2	402,3	140,7	220,4	93,6	66,3	177,2	387,0	93,0
Ferro	Média	11112,4	59338,7	20180,3	22150,2	17255,6	12723,8	21020,2	13644,4	8313,8
	Mínimo	8228,0	30973,5	14677,8	10356,0	13822,8	10840,4	18493,8	5859,0	2784,5
	Máximo	14980,5	109234,5	35133,0	51237,0	22802,0	14102,9	22767,5	16148,1	12936,8
Manganês	Média	361,2	844,2	315,3	175,5	319,6	421,7	580,8	865,9	167,4
	Mínimo	122,7	568,2	129,0	20,9	231,6	161,1	481,1	478,5	94,1
	Máximo	517,1	1197,8	715,2	603,3	657,5	593,0	717,5	2907,0	298,1
Mercúrio	Média	0,16	3,30	0,26	0,31	0,21	4,05	0,31	7,59	0,03
	Mínimo	0,05	2,40	0,05	0,02	0,01	2,47	0,14	1,00	0,01
	Máximo	0,32	4,50	0,54	0,59	0,69	7,02	0,48	13,91	0,05
Níquel	Média	17,1	66,7	31,6	72,4	27,1	29,7	48,7	46,3	13,9
	Mínimo	2,1	30,3	7,7	27,2	6,0	9,0	31,8	7,8	6,3
	Máximo	35,3	115,1	54,0	135,6	44,6	73,5	67,5	122,1	26,7
Zinco	Média	175,5	2978,2	138,3	411,5	184,8	278,6	367,3	412,5	35,3
	Mínimo	73,7	216,0	78,8	83,0	79,1	78,0	115,8	122,4	12,3
	Máximo	332,6	5256,8	210,9	911,6	420,3	454,4	751,2	1034,9	59,3

* Valores em azul representam as menores concentrações médias, * valores em vermelho representam as maiores concentrações médias.

Cádmio

A concentração média de cádmio nos solos urbanos encontrados na literatura internacional é 0,16 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). A maior concentração de cádmio foi encontrada no aterro 02 (2,4 mg kg⁻¹), a profundidade média de 50 cm, próximo ao aquífero deste ponto. Os valores médios de cádmio nos aterros são no mínimo três vezes maiores que o valor médio do ponto de BG (0,021 mg kg⁻¹). O aterro 02, mais contaminado com cádmio (concentração média 0,599 mg kg⁻¹)

apresentou valor cerca de 28 vezes superior a média do ponto de background (BG – 0,021 mg kg⁻¹).

Chumbo

A concentração média mundial de chumbo nos solos urbanos é estimada em 35 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). A maior concentração de chumbo foi encontrada no aterro 02 (2092,5 mg kg⁻¹) na superfície. O chumbo apresenta a maior diferença de concentração média entre os aterros e ponto de BG. O aterro 02 apresenta a maior concentração média de chumbo - 1497,6 mg kg⁻¹, o BG - 3,4 mg kg⁻¹, sendo a concentração encontrada no aterro 02, aproximadamente 440 vezes superior à concentração do ponto de background.

Cobre

A concentração média mundial de cobre estimada para solos urbanos é 34,7 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). O maior valor de cobre foi encontrado no aterro 02 (1095,0 mg kg⁻¹) a uma profundidade média de 32 cm. Ao compararmos as concentrações de cobre no ponto mais contaminado (aterro 02 – 801,2 mg kg⁻¹) com o ponto de BG (6,7 mg kg⁻¹) a concentração do aterro 02 é cerca de 119 vezes superior.

Cromo

A concentração média mundial de cromo nos solos urbanos é estimada em 70 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). A maior concentração de cromo foi encontrada no ponto 02 (402,3 mg kg⁻¹) a uma profundidade média de 21 cm. A concentração média do aterro 02 (279,5 mg kg⁻¹) mostra-se cinco vezes superior à concentração média do ponto de BG (58,3 mg kg⁻¹).

Ferro

A concentração média de ferro nos solos urbanos encontrados na literatura internacional é 31050 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). A maior concentração de

ferro foi encontrada no aterro 02 (109234,5 mg kg⁻¹). A concentração média de ferro no ponto mais contaminado (aterro 02 -59338,7 mg kg⁻¹) foi cerca de sete vezes superior à média do ponto de BG (8313,8 mg kg⁻¹).

Manganês

A concentração média de manganês nos solos urbanos encontrados na literatura internacional é 442 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). A maior concentração de manganês foi encontrada no aterro 08 (2907,0 mg kg⁻¹). O aterro 08 é o mais contaminado com manganês (concentração média 865,9 mg kg⁻¹). Este elemento no aterro 08 apresenta concentração média cinco vezes superior à média do ponto de BG (167,4 mg kg⁻¹).

Mercúrio

A concentração média de mercúrio nos solos urbanos encontrados na literatura internacional é 0,13 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). A maior concentração de mercúrio foi verificada no aterro 08 (13,9 mg kg⁻¹), a uma profundidade média de 100 cm. O mercúrio apresenta concentração média 253 vezes superior no aterro 08 em relação ao ponto de BG (0,03 mg kg⁻¹).

Níquel

A concentração média de níquel nos solos urbanos encontrados na literatura internacional é 45 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). O níquel apresenta o maior valor no aterro 04 (135,6 mg kg⁻¹) a uma profundidade média de 32 cm. No aterro 04, mais contaminado com níquel, a concentração média é cinco vezes superior (72,4 mg kg⁻¹) a concentração média encontrada no ponto de BG (13,9 mg kg⁻¹).

Zinco

A concentração média mundial estimada de zinco em solos urbanos é 99 mg kg⁻¹ (Reimann & Caritat, 1998). A maior concentração de zinco foi encontrada no aterro 02 (5256,8 mg kg⁻¹) a uma profundidade média de 27 cm. O zinco mostra sua

maior concentração média no aterro 02 ($2978,2 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo cerca de 84 vezes superior ao BG ($35,3 \text{ mg kg}^{-1}$).

9.3 Distribuição dos metais pesados no perfil vertical dos aterros

A distribuição vertical dos metais pesados nos solos naturais obedecem as características físico-químicas do mesmo. Na análise dos perfis verticais ou coluna do solo, estão descritos os comportamentos de cada elemento nos aterros. Cada aterro apresenta seus próprios aspectos composicionais, fazendo com que os elementos apresentem variadas distribuições ao longo do perfil. Para montagem dos gráficos de distribuição vertical dos aterros foi utilizado o **Kc**. Todos os dados de Kc estão em anexo (Anexos 21-28)

Cádmio

O cádmio mostra tendência a decrescer da superfície ao aquífero. Suas maiores concentrações são encontradas acima dos 20 cm de profundidade. Em alguns aterros nos intervalos entre os 30 e 50 cm de profundidade, apresenta um pico com maior concentração (Fig.11). No aterro 01 os níveis de cádmio são os mais baixos dos aterros estudados (Fig.10).

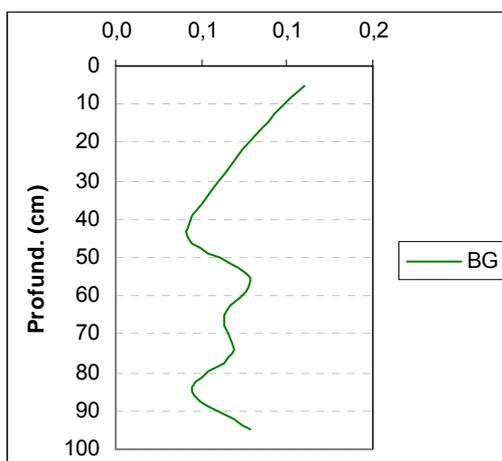


FIGURA 10: Distribuição do cádmio no perfil vertical do ponto de background.

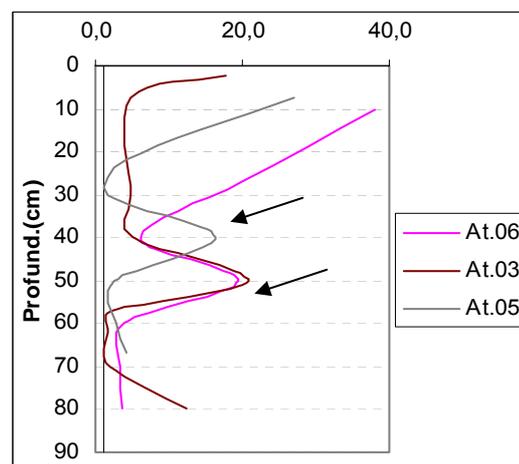


FIGURA 11: Zonas de maior concentração de cádmio no perfil vertical nos aterros 03, 05 e 06.

Chumbo

O chumbo apresenta tendência decrescente na sua distribuição entre a superfície e o aquífero. O chumbo mostra grandes oscilações de concentração no decorrer do perfil (Fig.13). Contrariando suas características geoquímicas do chumbo, pois é um elemento que apresenta baixa mobilidade no ambiente natural, como fica evidenciado na figura 12 com baixa variação do seu Kc (0,1–0,3) da superfície ao aquífero. No aterro 08, mais contaminado com mercúrio e chumbo, estes elementos mostram associação da distribuição ao longo do perfil (Fig.14).

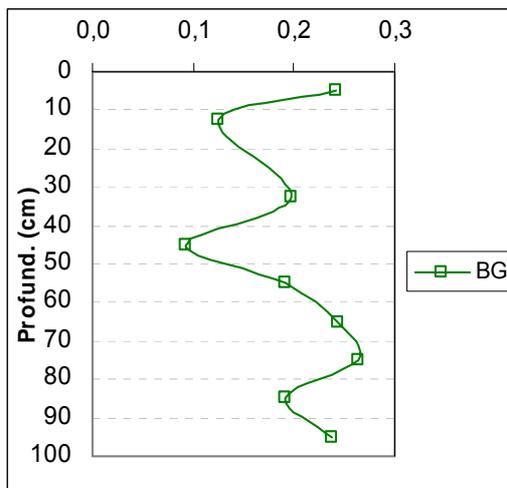


FIGURA 12: Distribuição do chumbo no perfil vertical no ponto de background.

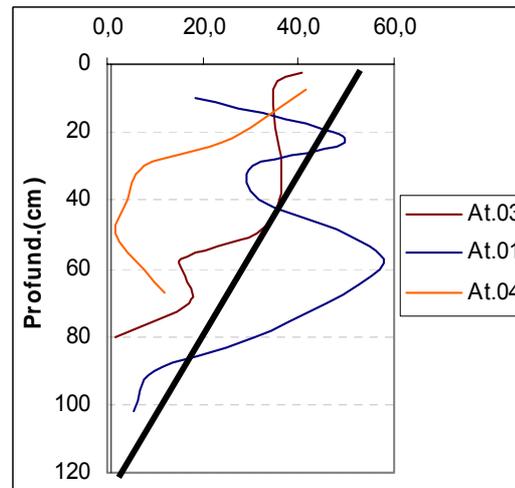


FIGURA 13: Tendência decrescente e distribuição irregular do chumbo nos aterros 01, 03 e 04.

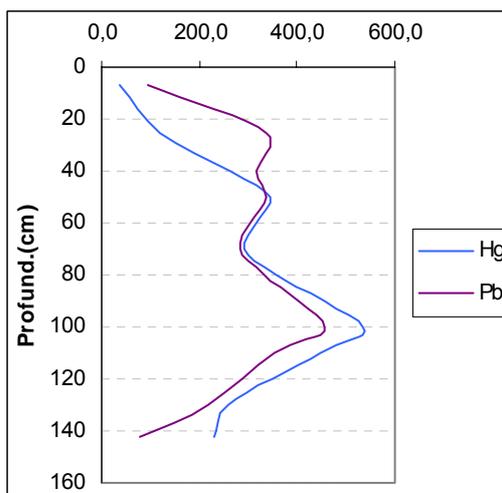


FIGURA 14: Distribuição de chumbo e mercúrio no perfil vertical do aterro 08

Cobre

O cobre apresenta tendência crescente da superfície ao aquífero na maioria dos aterros. Apresenta em geral um pico máximo de concentração ao longo do perfil, porém nos diferentes aterros o pico varia de profundidade. O cobre apresenta distribuição vertical muito semelhante nos diferentes aterros (Fig.16 e 17). Assim como o chumbo apresenta baixa variação na sua distribuição no ponto de background (Fig.15). O cobre é o elemento que mostra maior quantidade de associações na distribuição vertical com outros elementos, como cádmio (Fig.17), mercúrio (Fig.28) e zinco (Fig.34).

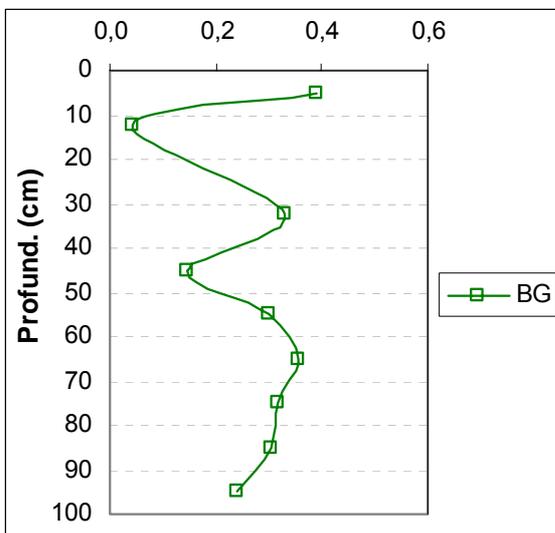


FIGURA 15: Distribuição do cobre no perfil vertical ponto de background.

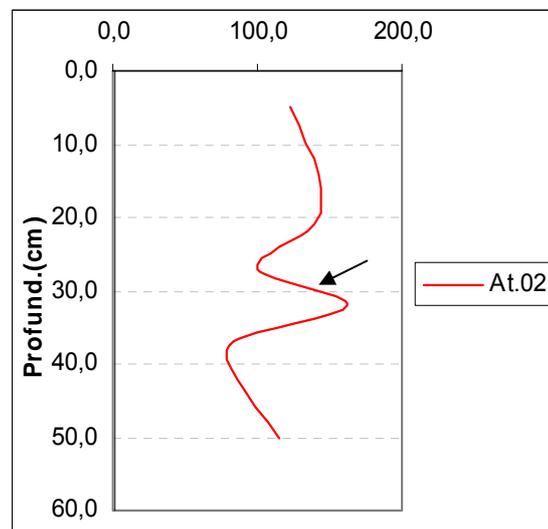


FIGURA 16: Distribuição do cobre no perfil vertical do aterro 02.

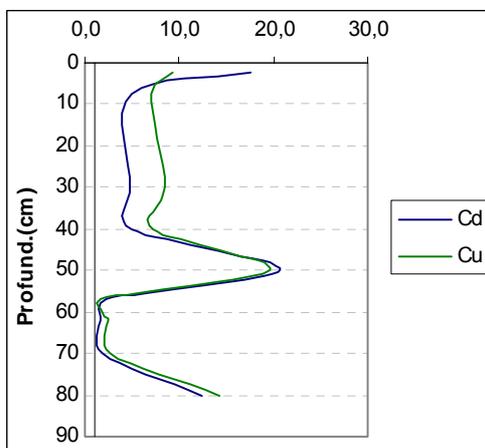


FIGURA 17: Distribuição de cobre e cádmio no perfil vertical aterro 03.

Cromo

O cromo apresenta tendência a decrescer ao longo do perfil vertical do aterro se compararmos as concentrações da superfície até o aquífero. Em geral apresenta dois picos máximos de concentração ao longo do perfil (Fig.18, 19 e 20). O primeiro pico na zona mais superficial (15-30 cm) e o segundo pico próximo ao limite da camada redutora do perfil. O cromo mostra em alguns aterros, ao longo da distribuição vertical, valores de $K_c < 1$ (Fig.19).

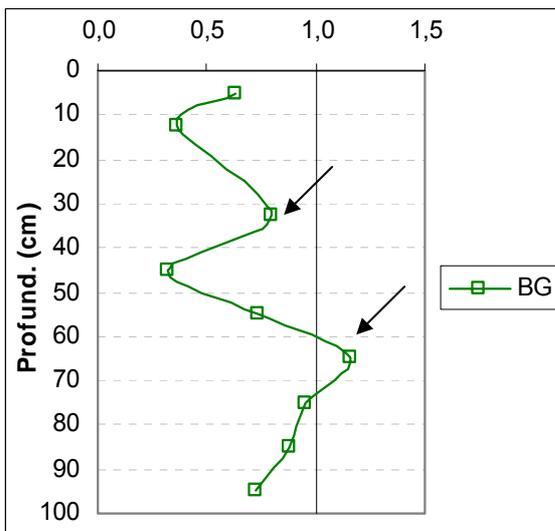


FIGURA 18: Distribuição do cromo no perfil vertical do ponto de background.

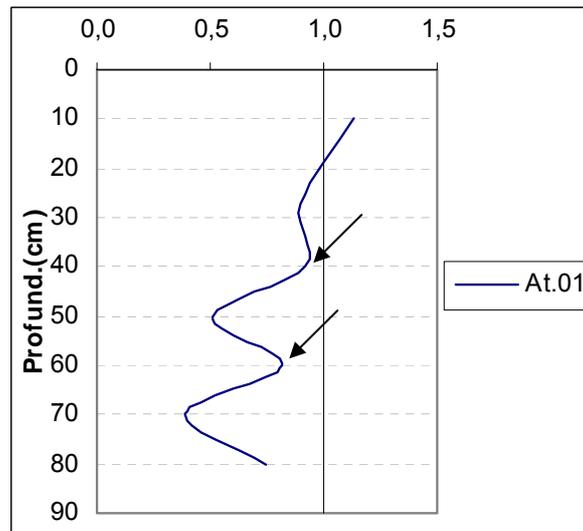


FIGURA 19: Distribuição do cromo no perfil vertical do aterro 01 com $K_c < 1$.

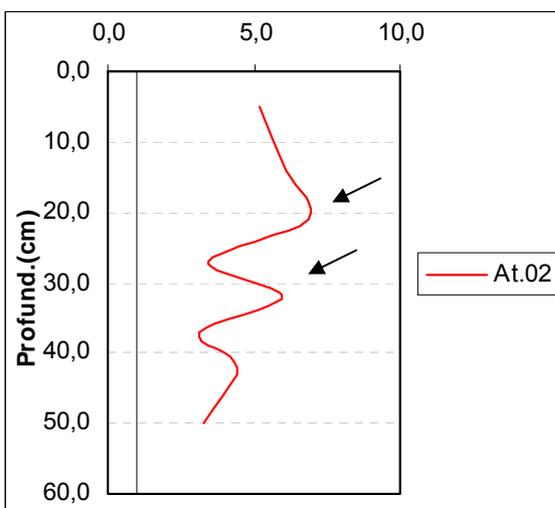


FIGURA 20: Distribuição do cromo no perfil vertical do aterro 02 com dois picos de concentração.

Ferro

O ferro é o elemento que apresenta menor oscilação ao longo dos perfis verticais. Suas concentrações tendem a ser menores na superfície e maiores em profundidades próximas a zona redutora que antecede ao aquífero (Fig. 21). Apresenta na maioria dos aterros um pico máximo concentração ao longo do perfil (Fig. 22 e 23). Somente no aterro 02 que o ferro apresenta dois horizontes de maior concentração, um mais superficial (27 cm) e outro em torno dos 40 cm. O ferro apresenta camadas marcadas visíveis, típicas de barreira biogeoquímica.

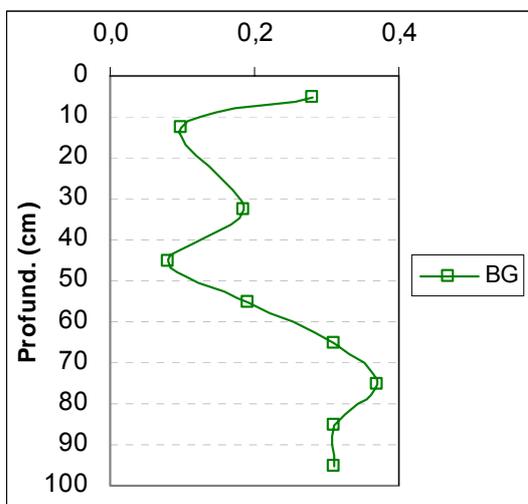


FIGURA 21: Distribuição de ferro no perfil vertical do ponto de background.

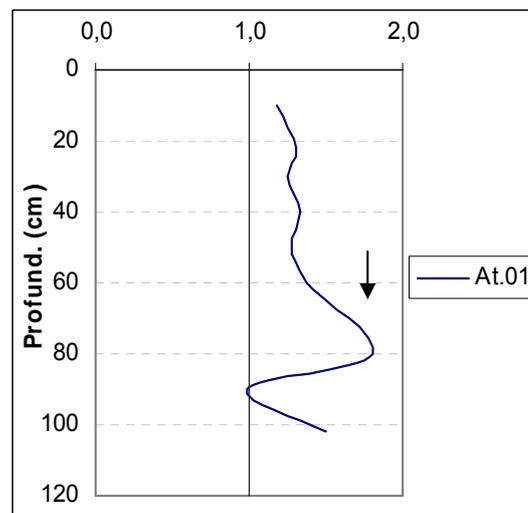


FIGURA 22: Pico de concentração de ferro no aterro 01

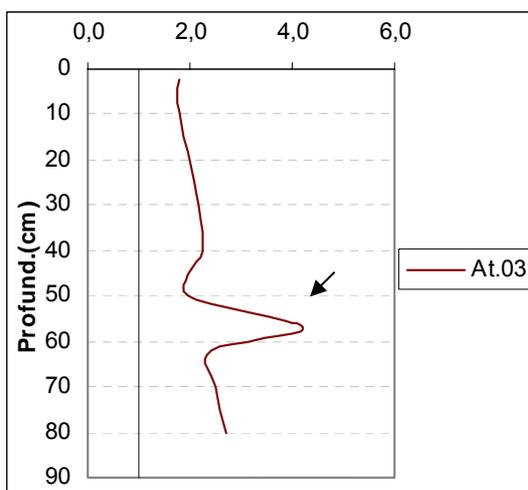


FIGURA 23: Pico de concentração de ferro semelhante ao aterro 01 verificado no aterro 03.

Manganês

O manganês mostra tendência decrescente da superfície até o aquífero (Fig.25). Sua concentração ao longo do perfil não apresenta grandes oscilações, assim como ferro. Apresenta um pico máximo de concentração ao longo do perfil vertical, porém o pico se encontra em menores profundidades que os do ferro (Fig.26).

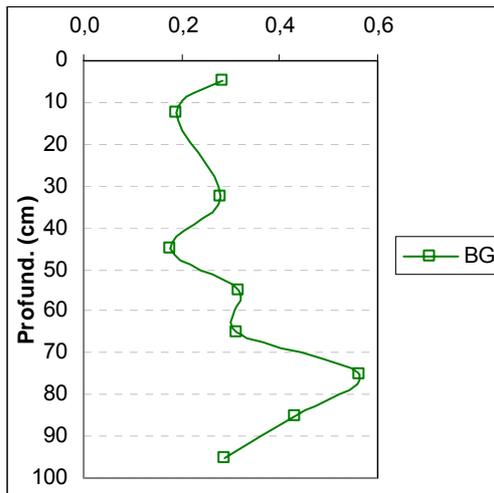


FIGURA 24: Distribuição de manganês no perfil vertical do solo no ponto de background.

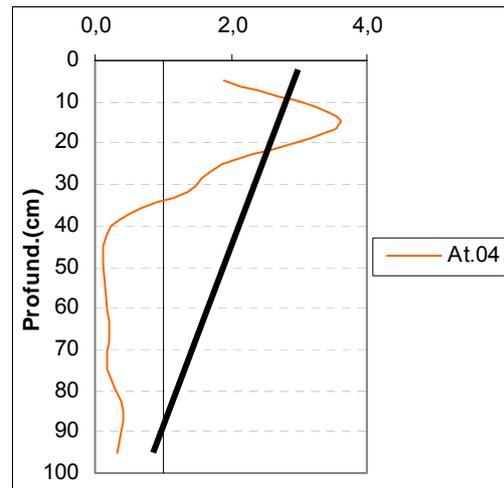


FIGURA 25: Tendência decrescente da concentração de manganês ao longo do perfil do aterro 04.

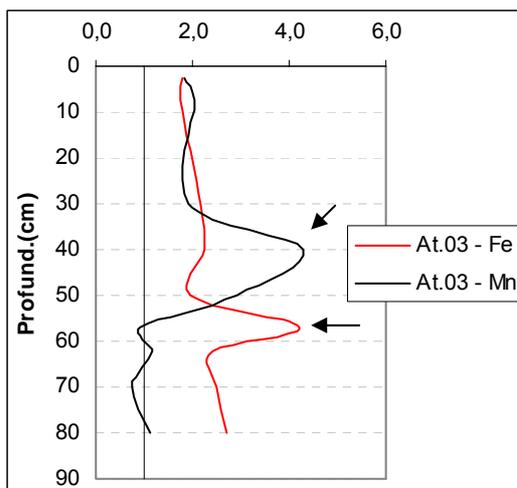


FIGURA 26: Diferença de profundidade entre os picos de concentração de manganês e ferro.

Mercúrio

O mercúrio mostra tendência decrescente de distribuição vertical na maioria dos aterros. Em geral o mercúrio apresenta um pico máximo de concentração na camada intermediária entre 30 e 60 cm de profundidade (Fig.27). Porém no aterro 08, onde ocorrem as maiores concentrações de mercúrio, o pico máximo de concentração se encontra mais profundo, a cerca 100cm de profundidade (Fig.28). Suas concentrações tendem a ser menores próximas ao aquífero. A concentração de mercúrio na camada mais superficial, em geral, é inferior a camada adjacente logo abaixo da superfície. O mercúrio mostra associações na sua distribuição em alguns aterros com cobre (Fig.29).

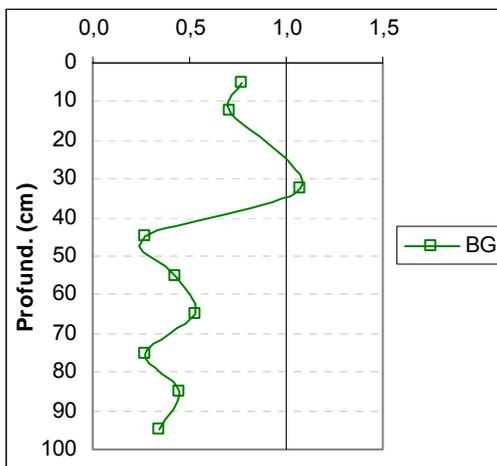


FIGURA 27: Distribuição do mercúrio no perfil vertical ponto de background.

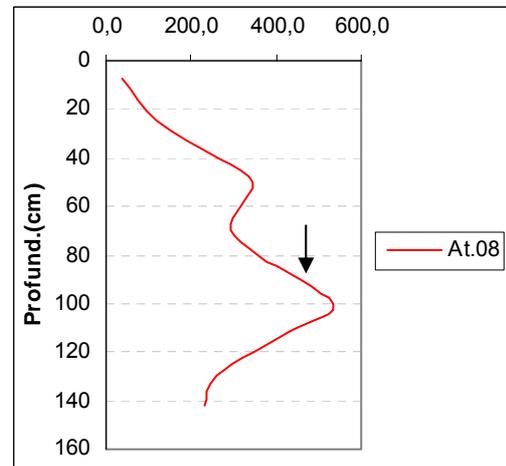


FIGURA 28: Distribuição vertical do mercúrio no perfil vertical do aterro

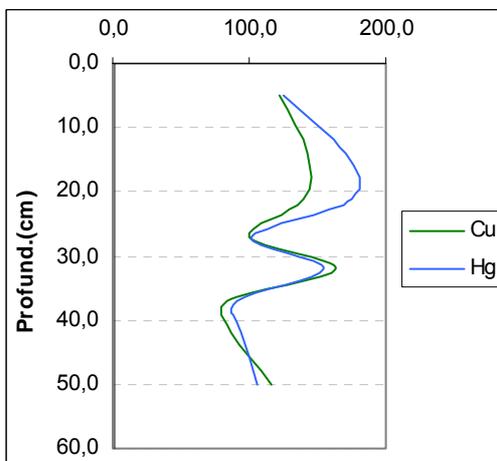


FIGURA 29: Distribuição de mercúrio e cobre no perfil vertical do aterro 02.

Níquel

O níquel não apresenta tendência de distribuição bem definida. Devido a sua não uniformidade nos perfis verticais dos aterros não foi possível elaborar um padrão de distribuição do níquel. Nos três aterros com as maiores concentrações de níquel, evidencia-se um pico de concentração máxima entre 30 e 40 cm de profundidade (Fig. 31). O níquel mostra associações em sua distribuição em alguns aterros com cádmio (Fig.32).

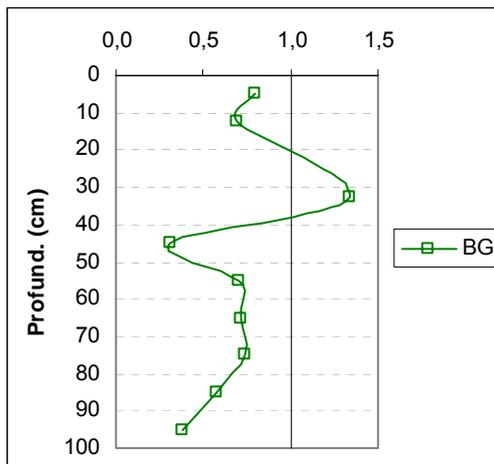


FIGURA 30: Distribuição do níquel no perfil vertical no ponto de background

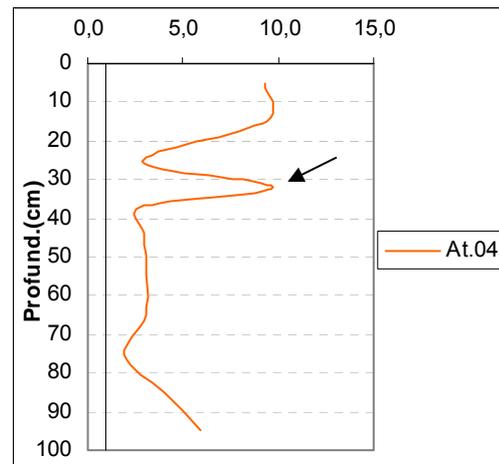


FIGURA 31: Distribuição do níquel no perfil vertical do aterro 04.

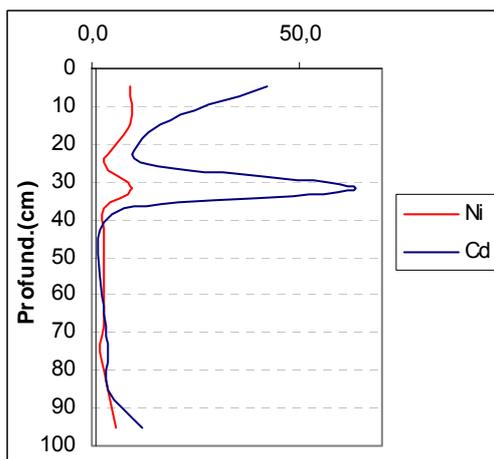


FIGURA 32: Distribuição de níquel e cádmio no perfil vertical do aterro 04.

Zinco

O zinco mostra tendência decrescente da superfície ao aquífero e em geral apresenta um pico de concentração máxima ao longo do perfil na profundidade entre 20 e 30 cm (Fig.34). Em alguns aterros mostra associações na distribuição com cobre (Fig.35).

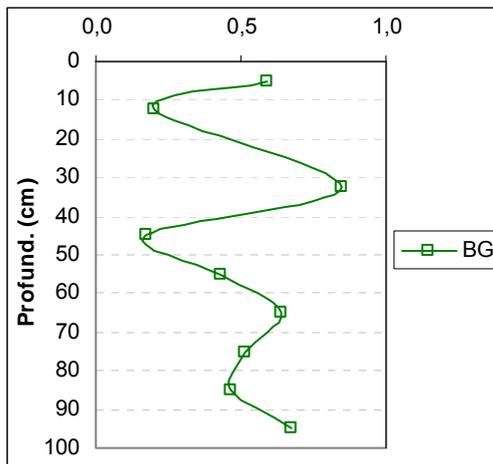


FIGURA 33: Distribuição do zinco no perfil vertical no ponto de background.

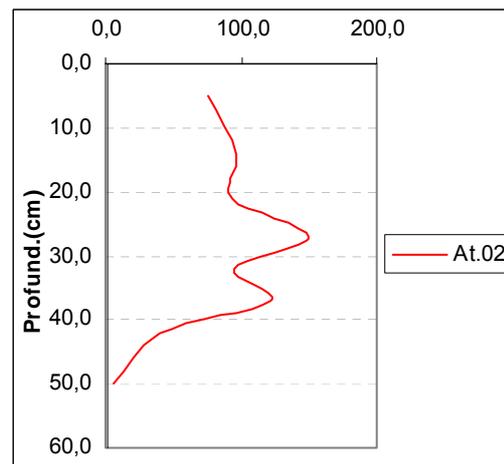


FIGURA 34: Distribuição de zinco no perfil vertical do aterro 02.

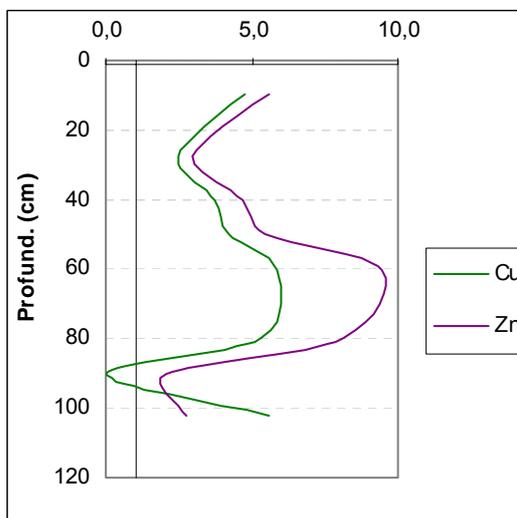


FIGURA 35: Distribuição de zinco e cobre no perfil vertical aterro 01.

9.4 Distribuição dos metais pesados entre as diferentes frações de solo no ponto de background

A maioria das análises realizadas em solos através da espectrometria de absorção atômica com chama requer a dissolução total das amostras, podendo-se aumentar o tempo de análise e o risco de contaminação. Por estas razões, há um crescente interesse em implementar processos analíticos mais simples, com menores custos e com minimização das etapas de preparo das amostras. Desta maneira, com o objetivo de obter tais características a utilização da fração fina (<63 μm) é uma alternativa que vem sendo utilizada para determinar vários metais pesados.

O tamanho da partícula e a falta de homogeneidade da amostra são fatores que podem afetar a precisão e exatidão das análises, portanto os erros de quantificação podem ser minimizados quando se trabalha com pequenos tamanhos e partícula (Miller-Ihli, 1994).

Neste estudo foram separadas duas diferentes frações da amostra de solo do ponto de background. Recolheu-se à fração fina (<63 μm) resultante da peneiragem da amostra total e a fração total do solo. Foram feitas extrações ácidas nas amostras e análises para verificação da recuperação dos metais pesados nas diferentes frações.

Verificou-se que a extração da fração fina mostra resultados quantitativos mais expressivos na recuperação de todos os metais pesados estudados (tabela 04) corroborando com as afirmações de Miller-Ihli (1994) sobre a obtenção de melhores resultados analíticos com a utilização de partículas menores.. O cádmio foi o elemento que mostrou menor diferença na entre as frações. O cromo foi o elemento que apresentou maior diferença na recuperação dos metais pesados entre as frações, sendo os teores recuperados na fração fina 4,5 vezes superior ao verificado na fração total.

TABELA 04: Diferença de recuperação dos metais pesados entre as frações fina e total nas amostras de solo do ponto de background (mg kg⁻¹).

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Fração fina	0,021	58,3	6,7	8313,8	0,027	167,4	13,9	3,4	35,3
Fração total	0,019	13,0	2,9	2560,2	0,015	83,5	nd*	1,5	10,0
Diferença	1.1x	4,5x	2x	3x	2x	2x	0	2x	3,5x

*nd = Valor não detectável

9.5 Acumulação de metais pesados na vegetação dos diferentes aterros.

A absorção dos elementos metálicos pelas células, particularmente pelas raízes, é facilitada por mecanismos próprios de transporte e acumulação, pois vários metais são realmente necessários às plantas como micronutrientes. No entanto, a planta não pode evitar a entrada de elementos tóxicos pelos mesmos mecanismos. Os metais exercem um efeito tóxico devido, principalmente, à sua interferência no transporte eletrônico da respiração e da fotossíntese e na inativação de enzimas vitais.

Como organismos sedentários, as plantas estão sempre expostas ao estresse das emissões locais, e em maior intensidade do que os humanos ou os animais. Por essa razão, elas podem ser utilizadas como bioindicadores em relação a uma variedade de substâncias tóxicas. Bioindicadores são organismos ou uma comunidade de organismos sensíveis à poluição como fator de estresse e respondem por meio de alterações dos seus processos vitais ou pela acumulação do poluente.

Neste trabalho serão descritas as concentrações dos metais pesados encontradas na vegetação dos aterros. Para padronização de coleta e análise foi utilizado 10 exemplares de cada grupo vegetal, em cada ponto de amostragem.

9.5.1 Aterro 01

Neste aterro foram analisadas folhas de Poaceae (Gramíneas), folhas, raízes e sementes de Cyperaceae (Ciperáceas) e folhas de *Commelina difusa* (Commelinaceae) conhecida como marianinha (tabela 05). As plantas mostram concentrações médias de metais pesados menores que o solo. Na ciperácea onde

se analisou a distribuição dos metais pesados em diferentes partes da planta, verifica-se que a raiz apresenta as maiores concentrações médias de metais.

TABELA 05: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 01(mg kg⁻¹).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Poaceae folha	0,020	2,4	12,4	151,2	0,005	20,6	3,7	43,2
Cyperaceae folha	0,023	1,5	3,6	84,3	0,005	48,6	1,4	36,3
Cyperaceae semente	0,013	1,5	5,7	72,5	0,004	36,9	1,4	47,7
<i>Commelina difusa</i> folha	0,017	1,0	5,3	63,6	0,005	48,2	1,9	80,9

9.5.2 Aterro 02

Neste aterro foram analisadas folhas de *Commelina difusa* e folhas, raízes e caule de *Lantana sp* (tabela 06). As concentrações médias de todos metais pesados estudados nas plantas foram inferiores ao solo. Os níveis dos metais estudados na *Commelina difusa* do aterro 02 foram superiores a do aterro 01, com exceção do manganês. A diferença entre as partes estudadas da *Lantana sp*, mostram que a raiz acumula maiores concentrações para todos os metais.

TABELA 06: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 02 (mg kg⁻¹).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
<i>Commelina difusa</i> folha	0,074	1,6	10,7	68,5	0,009	23,6	1,9	215,5
<i>Lantana sp</i> Folha	0,04	1,3	12,4	122,2	0,038	23,4	3,1	84,4
<i>Lantana sp</i> Caule	0,03	1,4	10,2	30,8	0,003	2,95	1,5	74,35
<i>Lantana sp</i> Raiz	0,14	4,2	28	377,6	0,022	26,35	2,3	301,3

9.5.3 Aterro 03

No aterro 03 foram analisadas folhas de Poaceae (tabela 07). Grande parte das concentrações de metais pesados encontrados nos solos são várias vezes superiores aos valores nas plantas.

TABELA 07: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na em folhas de poaceae no aterro 03 (mg kg⁻¹).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Poaceae folha	0,020	1,5	5,3	101,9	0,004	18,1	2,0	44,2

9.5.4 Aterro 04

No aterro 04 foram analisadas folha e caule de *Rumex argentinus*, folha, raiz e semente de ciperáceas (tabela 08). As concentrações médias dos metais pesados encontradas nas plantas foram inferiores as concentrações do solo. No *Rumex argentinus* as folhas apresentaram concentrações muito superiores ao caule e na ciperácea as concentrações na raiz são superiores para maioria dos elementos metálicos se comparadas com as demais partes da planta.

TABELA 08: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 04 (mg kg⁻¹).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
<i>Rumex argentinus</i> folha	0,037	3,0	8,2	228,5	0,072	12,3	1,9	46,2
<i>Rumex argentinus</i> caule	0,014	2,4	1,3	53,5	0,005	0,0	1,9	34,5
Cyperaceae folha	0,053	1,1	10,0	130,4	0,007	13,8	3,0	47,9
Cyperaceae semente	0,070	1,0	13,7	127,1	0,039	16,4	1,7	71,7
Cyperaceae raiz	0,162	9,0	34,9	1627,2	0,005	45,5	3,2	87,2

9.5.5 Aterro 05

No aterro 05 foram analisadas folhas de gramíneas e folhas e raízes de ciperáceas (tabela 09). Na análise das diferentes partes da ciperácea não se verificou o mesmo dos aterros anteriores, com alternância de superioridade entre a concentração dos elementos nas folhas e na raiz. Nas folhas o cádmio, chumbo manganês e mercúrio apresentaram maiores concentrações médias e na raiz cobre, cromo, ferro e zinco.

TABELA 09: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 05 (mg kg⁻¹).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Poaceae folha	0,04	2,0	5,7	114,3	0,007	122,5	1,4	57,6
Cyperaceae folha	0,119	1,35	4,05	120,05	0,008	420,1	2,6	27,8
Cyperaceae raiz	0,082	5,3	6,6	1541,6	0,006	91,8	2,0	41,6

9.5.6 Aterro 06

No aterro 06 foram analisadas folhas e raízes de gramíneas (tabela 10). As raízes apresentaram concentrações médias de metais pesados superiores às folhas para todos os elementos metálicos.

TABELA 10: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 06 (mg kg^{-1}).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Poaceae folha	0,030	2,8	12,0	415,9	0,006	54,0	2,0	377,7
Poaceae raiz	0,137	20,4	62,4	1299,2	0,01	108,6	3,1	409,3

9.5.7 Aterro 07

No aterro 07 foram analisadas folhas de gramíneas (tabela 11). Verificou-se a maior concentração de cádmio de todas as folhas de gramíneas analisadas ($0,9 \text{ mg kg}^{-1}$), e a segunda maior concentração de zinco ($82,15 \text{ mg kg}^{-1}$) e mercúrio ($0,007 \text{ mg kg}^{-1}$).

TABELA 11: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados em folhas de poaceae no aterro 07 (mg kg^{-1}).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Poaceae folha	0,090	2,6	6,8	290,6	0,007	21,3	1,8	82,1

9.5.8 Aterro 08

No aterro 08 foram analisadas folhas e raízes de gramíneas, folhas e caule de *Enterolobium contortisiliquum* (Vell) Morong (Leguminoseae) mais conhecida como orelha-de-macaco e folhas e raízes de *Commelina difusa* (marianinha) (tabela 12). A *Commelina difusa* apresentou maiores concentrações médias de cromo, mercúrio, ferro e manganês que as plantas da mesma espécie nos aterro 01 e 02. As raízes da gramínea apresentam maiores concentrações que as folhas para maioria dos elementos, assim como as raízes da *Commelina difusa*.

TABELA 12: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação do aterro 08 (mg kg⁻¹).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Poaceae folha	0,040	2,4	7,4	428,4	0,024	81,5	1,5	59,6
Poaceae raiz	0,030	5,3	10,4	711,4	0,01	79,4	1,4	81,1
<i>Enterolobium contortisiliquum</i> folha	0,032	2,5	10,0	238,0	0,017	15,6	1,4	36,4
<i>Enterolobium contortisiliquum</i> caule	0,039	0,2	6,3	326,6	0,014	16,9	1,4	74,6
<i>Commelina difusa</i> raiz	0,168	4,3	12,6	506,7	0,032	63,3	1,2	97,1
<i>Commelina difusa</i> folha	0,071	2,3	10,4	390,7	0,020	57,2	1,3	98,5

9.5.9 Ponto de background- BG

No ponto de BG foram analisadas folhas de gramíneas e de *Baccharis trimera* (carqueja) (tabela 13). As gramíneas do ponto de BG apresentaram as maiores concentrações de ferro e manganês e as menores concentrações de todos outros elementos.

TABELA 13: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados na vegetação no ponto de background (mg kg⁻¹).

Tipo de vegetação	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Poaceae folha	0,020	13,4	5,5	2086,9	0,006	489,5	0,4	32,4
Poaceae raiz	0,022	7,2	15,2	1980,1	0,006	276,0	1,2	31,1
<i>Baccharis trimera</i> folha	0,041	2,5	5,4	191,5	0,007	581,8	1,2	31,0
<i>Baccharis trimera</i> raiz	0,041	2,4	13,3	511,9	0,003	342,2	1,4	27,9

10. DISCUSSÃO

10.1 Análise da distribuição histórica dos metais pesados nos aterros

A análise histórica da distribuição dos metais pesados nos aterros permite receber informação da evolução do impacto antropogênico na cidade de Rio Grande, bem como aproximar a identificação das possíveis fontes de poluição.

Cádmio

As concentrações de cádmio nas amostras dos aterros variam de $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ até $2,71 \text{ mg kg}^{-1}$. Os aterros urbanos construídos no séc. XX apresentam as três maiores concentrações médias de cádmio como verificado na figura 36, segundo Alloway (1990), isto se deve principalmente devido ao cádmio ser um contaminante mais recente, ou seja, o uso deste elemento teve incremento nas últimas décadas. Por este fato os aterros mais antigos não mostram contaminação tão intensa por este elemento. Dos três aterros mais contaminados com cádmio, dois foram construídos com material dragado da laguna dos Patos, mostrando que há possível relação entre a contaminação dos sedimentos da laguna por cádmio em determinados períodos do desenvolvimento da cidade de Rio Grande. A alta concentração de metais pesados no aterro 02 deve-se ao fato de que este foi construído com entulhos (restos de construções, resíduos urbanos, solos impactados, etc) de vários pontos da cidade. Segundo Garcia & Dorronsoro (2002) 10% dos resíduos sólidos urbanos são constituídos por metais. Devido a este aterro ser construído com resíduos de vários lugares da cidade apresenta a poluição sumaria de vários períodos de desenvolvimento de Rio Grande.

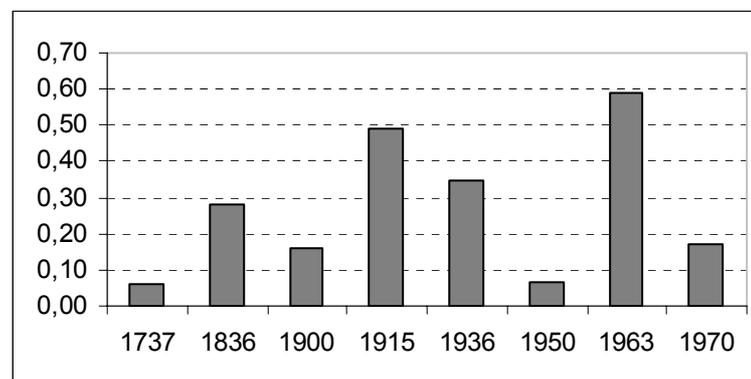


FIGURA 36: Concentração média de cádmio (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Chumbo

As concentrações de chumbo nos aterros variam de $5,1 \text{ mg kg}^{-1}$ até 2290 mg kg^{-1} . O chumbo apresentou grande enriquecimento nos aterros construídos nos séculos XVIII e XIX. Com concentrações médias cerca de 250 vezes superiores à concentração média do ponto de background. As concentrações médias dos metais pesados encontrados nos aterros construídos a partir do século XX, até o fim da primeira metade deste século, mostraram-se muito inferiores aos aterros mais antigos. Apenas no aterro construído na década de sessenta ocorreu grande incremento de chumbo no aterro, apresentando a maior concentração de chumbo de todos os pontos estudados (Fig.37). Este aterro de 1963, como foi citado anteriormente, apresenta a poluição sumaria de vários períodos. Os valores elevados encontrados nos aterros mais antigos podem ser em virtude da grande utilização do chumbo nos séculos XVIII e XIX para as mais diversas atividades, principalmente a atividade militar, pois de acordo com Vieira (1983) nos primeiros séculos Rio Grande adquiriu grande importância comercial e militar.

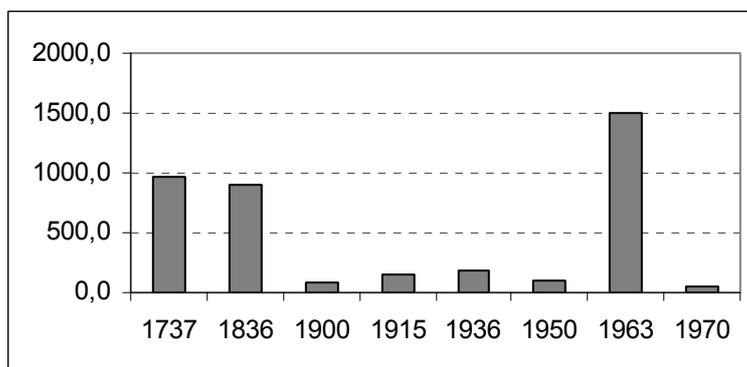


FIGURA 37: Concentração média de chumbo (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Cobre

As concentrações de cobre no material dos aterros variam de $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$ até $1095,0 \text{ mg kg}^{-1}$. O cobre mostra intensa contaminação nos dois aterros mais antigos da cidade construídos nos séc. XVIII e XIX. A partir do início do século XX até a década de cinquenta os valores médios de cobre encontrados foram inferiores aos dos aterros mais antigos. A partir do aterro construído na década de sessenta houve

um grande incremento na concentração de cobre, porém este valor alto deve-se a grande contaminação deste ponto por todos metais pesados (Fig.38). As altas concentrações nos dois aterros mais antigos podem ser em virtude do cobre ser muito empregado nestes períodos históricos, em diversos utensílios e acessórios (Holanda,1977). As concentrações elevadas de cobre e dos outros metais pesados, encontradas no aterro 02 podem estar ligado com o material fonte de sua construção como foi citado anteriormente .

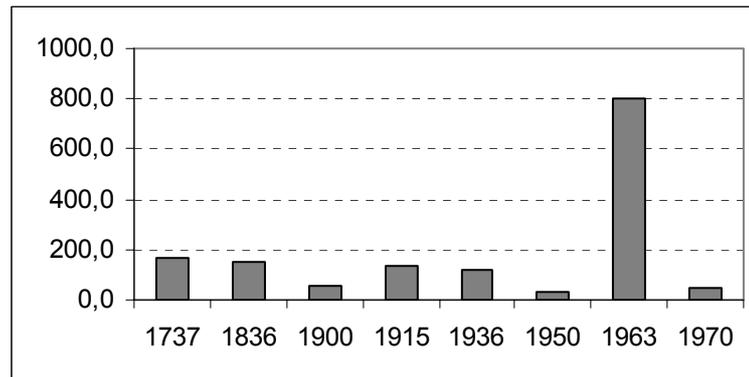


FIGURA 38: Concentração média de cobre (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Cromo

As concentrações de cromo encontradas variam de $22,65 \text{ mg kg}^{-1}$ até $402,3 \text{ mg kg}^{-1}$. O cromo mostra uma concentração média elevada no aterro construído no séc. XVIII ($99,2 \text{ mg kg}^{-1}$) sendo quase o dobro do background local ($58,3 \text{ mg kg}^{-1}$). No aterro construído no século seguinte a concentração média de cromo encontrada mostra valor cerca de 50% inferior ao do aterro mais antigo ficando este, próximo ao valor de background local ($58,3 \text{ mg kg}^{-1}$). A partir do século XX, as concentrações novamente se elevam e se mantém razoavelmente estáveis (entre 89 e 93 mg kg^{-1}) até a década de trinta. No aterro construído na década de cinquenta a concentração média encontrada mostra-se menor ($55,6 \text{ mg kg}^{-1}$), no aterro construído na década seguinte a concentração média mostra-se cerca de cinco vezes superior ao valor de background. No aterro construído na década de setenta a concentração média de cromo novamente reduz para valores próximos ao do background local (Fig.39). A maior concentração média de cromo foi localizada no aterro 02. Os aterros construídos entre o período de 1900 e 1936 apresentam concentrações médias

altas. Dos três aterros construídos neste período, os de 1915 e 1936 foram construídos com material de dragagem da laguna dos Patos. O aterro construído em 1900 fica a margem da laguna, na ilha dos Marinheiros, possivelmente a fonte de cromo nestes aterros esteja ligada ao sedimento da laguna neste período, pois o aterro 05 também construído com material de dragagem, porém na década de setenta, mostra valores inferiores aos outros aterros resultantes de dragagem, com concentração média próxima ao do background local.

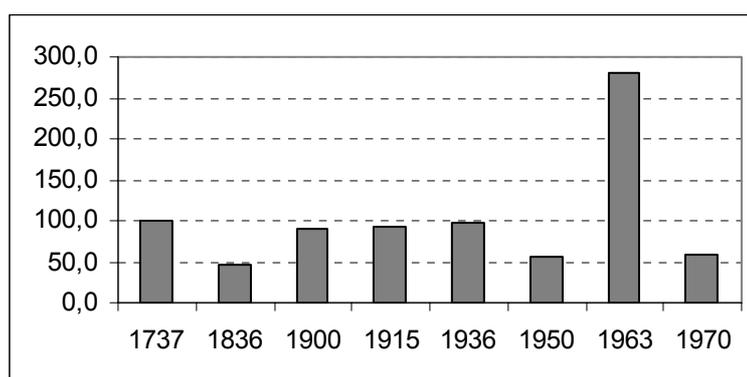


FIGURA 39: Concentração média de cromo (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Ferro

As concentrações de ferro encontradas variam de $5859,0 \text{ mg kg}^{-1}$ até $109234,5 \text{ mg kg}^{-1}$. As concentrações médias de ferro nos aterros, em geral, se apresentam dentro dos valores de background mundial para solos urbanos (31050 mg kg^{-1}) de acordo Reimann & Caritat (1998), embora sejam superiores ao valor médio do ponto de background local ($8313,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Os aterros construídos nos séculos XVIII e XIX mostraram concentrações médias de ferro inferiores à maioria dos aterros construídos no século seguinte. A partir do séc. XX as concentrações encontradas nos aterros construídos na primeira metade deste século apresentam concentrações médias cerca de 60% superiores ao dos aterros dos séculos anteriores. Assim como no caso do cromo o ferro também reduz no aterro construído na década de cinquenta aumenta sua concentração média cerca de cinco vezes no aterro construído na década de sessenta e novamente decai no aterro construído na década de setenta, como fica evidenciado na figura 40. O aterro 02 é o mais

enriquecido com este elemento. Durante as perfurações foram encontradas grande quantidade de materiais metálicos ao longo perfil. As concentrações de ferro encontradas nos aterros construídos no período entre 1900 e 1936 com material de dragagem, pode ser oriunda da contaminação dos sedimentos do estuário naquele período de desenvolvimento da cidade de Rio Grande. No caso da contaminação encontrada no aterro da ilha dos marinheiros pode haver relação com a deposição de sedimentos na zona costeira, já que o aterro se encontra a margem da laguna dos Patos.

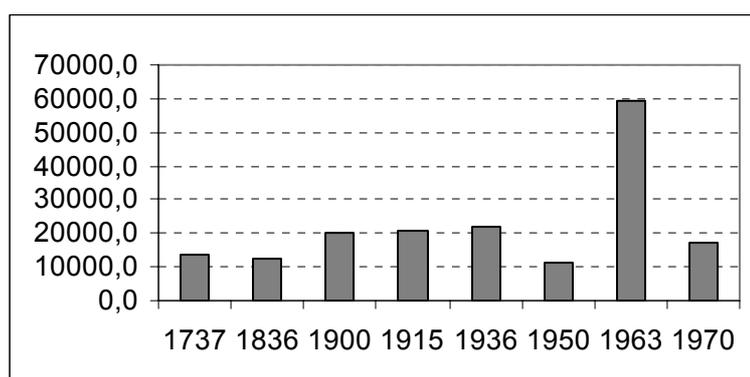


FIGURA 40: Concentração média de ferro (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Manganês

As concentrações de manganês variam de $20,85 \text{ mg kg}^{-1}$ até 2907 mg kg^{-1} . A maior concentração média de manganês foi identificadas no aterro do século XVIII. No aterro do século seguinte ocorreu a redução de cerca de 50% desta concentração, que continuou a decair até o início do século XX. No aterro construído em 1915 com material de dragagem, ocorreu enriquecimento da concentração média de manganês, que retorna a cair até a década de trinta e novamente se eleva até a década de sessenta, decaindo novamente no aterro construído na década de setenta (Fig. 41). A grande maioria das concentrações médias de manganês encontradas nos aterros se apresentam dentro de limites normais para um ambiente urbano (442 mg kg^{-1}) de acordo com Reimann & Caritat (1998), embora sejam superiores ao valor médio do ponto de background local ($167,4 \text{ mg kg}^{-1}$). O aterro 08 é o mais enriquecido com este elemento. O manganês se distribui de forma variada entre os aterros, sendo muito difícil estabelecer qualquer correlação entre o período

ou material fonte utilizado na construção do aterro com as concentrações de manganês encontradas.

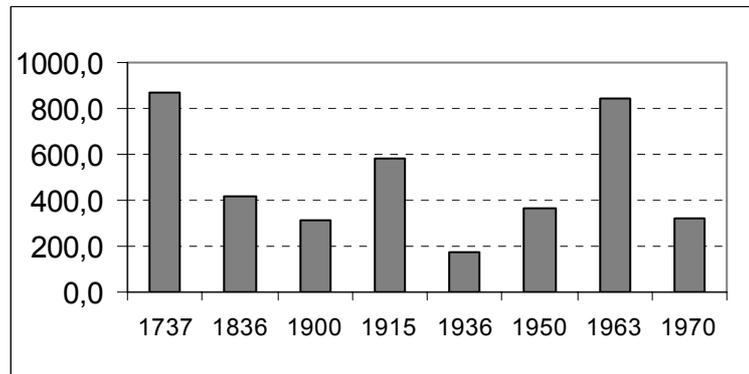


FIGURA 41: Concentração média de manganês (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Mercúrio

As concentrações de mercúrio variam de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ até aproximadamente 14 mg kg^{-1} . O mercúrio mostra grande enriquecimento nos aterros construídos nos séculos XVIII e XIX. As concentrações médias de mercúrio encontradas nos aterros construídos a partir do século XX, até a metade deste século, mostram valores de mercúrio cerca de 20 vezes inferiores aos aterros construídos nos séculos passados. Somente no aterro construído na década de sessenta é que ocorre novo incremento de mercúrio, porém ainda inferior ao encontrados nos séculos anteriores. O aterro construído na década de setenta, com material de dragagem, mostra concentração média um pouco inferior à maioria dos aterros construídos na primeira metade este século (Fig.42). O aterro mais antigo da cidade, localizado na praça sete de setembro, possível local de origem da cidade de Rio Grande, mostra concentrações extremamente anormais (média - $13,9 \text{ mg kg}^{-1}$) para um aterro urbano ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$). Alguma atividade relacionada com o uso intensivo de mercúrio foi desenvolvida no período de construção do aterro para gerar contaminação tão intensa por mercúrio. O aterro 06, referente a Praça Xavier Ferreira, construído cerca de 100 anos depois do aterro 08 (mais antigo), também mostra grande enriquecimento, porém a concentração média de mercúrio encontrada é cerca de 50 % menor a do aterro anterior, isto mostra que ocorreu redução ou extinção da possível atividade poluidora, sendo estas concentrações encontradas no aterro 06

oriundas dos resíduos urbanos e outras atividades menos poluidoras. As baixas concentrações da primeira metade do século XX ($<0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) podem ser em função da redução da utilização do mercúrio. Houve apenas incremento no aterro da década de sessenta ($3,31 \text{ mg kg}^{-1}$), que coincide com o aparecimento de lâmpadas de mercúrio e o desenvolvimento de diversas classes de indústrias na cidade.

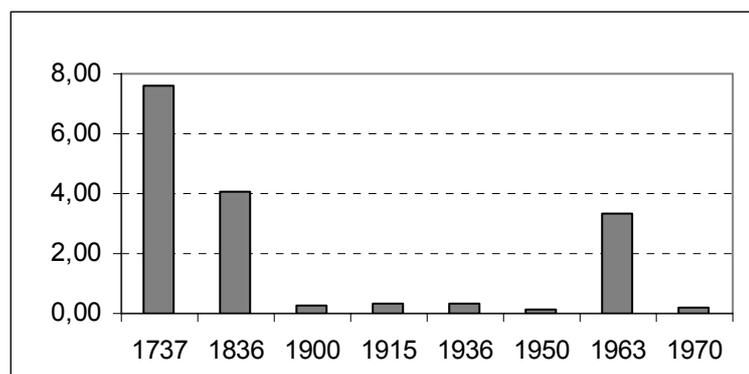


FIGURA 42: Concentração média de mercúrio (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Níquel

As concentrações de níquel encontradas nos aterros variam de $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$ até $135,6 \text{ mg kg}^{-1}$. A concentração média de níquel encontrada no aterro do século XVIII foi cerca de 3,5 vezes superior ao background local ($13,9 \text{ mg kg}^{-1}$). No aterro do século seguinte (séc. XIX) ocorreu a redução da concentração média ($29,7 \text{ mg kg}^{-1}$), que tornou a aumentar progressivamente até os aterros da década de trinta. No aterro construído na década de cinquenta houve redução da concentração média de níquel, esta redução foi na ordem de quatro vezes inferior ao aterro do período anterior. No aterro 02 (década seguinte) novamente foi encontrada grande concentração de níquel, sendo encontrado o valor médio de $66,7 \text{ mg kg}^{-1}$. O aterro da década de setenta apresentou decréscimo da concentração média de níquel até cerca de 50% do valor do período anterior (Fig.43). Das três maiores concentrações médias de níquel encontradas, uma se encontra no aterro 02 e as outras duas nos aterros 04 e 07, oriundos de material dragado da laguna dos Patos. Sugere-se que a concentração deste elemento deve estar relacionada com o enriquecimento de

níquel nos sedimentos dragados, utilizado nos aterros construídos entre o período de 1915 e 1936.

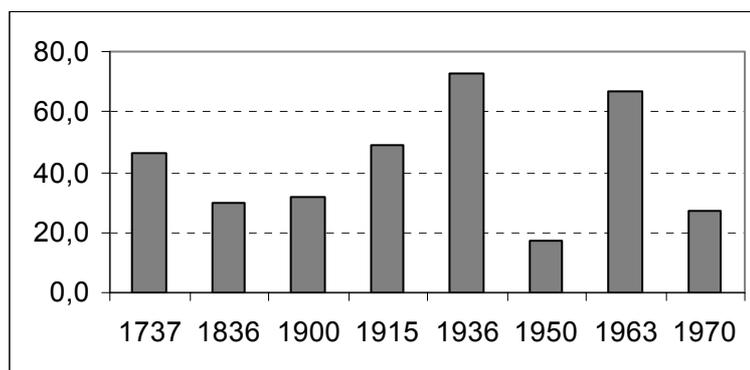


FIGURA 43: Concentração média de níquel (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

Zinco

As concentrações de zinco nos aterros variam de $138,3 \text{ mg kg}^{-1}$ até $2978,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Os aterros construídos nos séculos XVIII ($412,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e XIX ($278,6 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentaram concentrações médias superiores ao background local ($35,3 \text{ mg kg}^{-1}$). No início do século XX, a concentração média de zinco encontrada no aterro construído em 1900 decresceu ($138,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e tornou a aumentar nos aterros construídos em 1915 ($367,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e 1936 ($411,5 \text{ mg kg}^{-1}$). No aterro construído na década de cinqüenta a concentração média de zinco novamente reduziu, e como aconteceu para maioria dos metais pesados, aumentou no aterro construído na década de sessenta, sendo encontradas neste ponto as maiores concentrações de zinco de todos aterros estudados ($2978,2 \text{ mg kg}^{-1}$). No aterro construído na década de setenta, com material de dragagem, a concentração media de zinco novamente reduziu ($184,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Quando comparados, os três aterros construídos com material de dragagem, verifica-se que os dois aterros da primeira metade do século XX apresentam concentrações medias maiores do que o aterro de 1970. Tais diferenças podem estar relacionadas com a contaminação do sedimento fonte do aterro em determinados períodos históricos do desenvolvimento da cidade de Rio Grande, desta forma o aterro reflete a contaminação do sedimento nestes períodos.

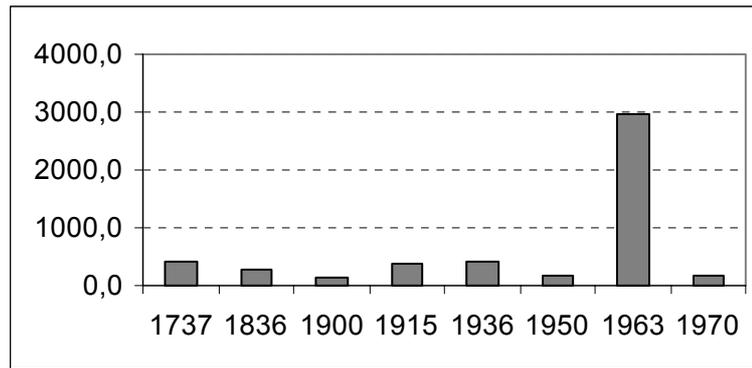


FIGURA 44: Concentração média de zinco (mg kg^{-1}) em aterros de diferentes períodos históricos.

10.2. Análise da distribuição metais ao longo dos perfis verticais dos aterros.

Cádmio

O cádmio é um metal pesado que não apresenta grande mobilidade (Reimann & Caritat, 1998). Os maiores valores se encontram na metade mais superficial dos aterros (± 40 cm). Na superfície a lixiviação mecânica pode influenciar também em sua mobilidade. Em profundidades inferiores, nas zonas mais redutoras dos aterros, geralmente se apresentou em baixas concentrações. Os resultados obtidos corroboram com os dados da ATSDR (1997), que relata que 90% do cádmio permanece nas zonas mais superficiais. Porém as maiores concentrações foram encontradas no aterro 02, nas zonas mais profundas. Esta contradição com as características de migração do cádmio podem ser em virtude do aquífero neste ponto ser o mais superficial (60 cm) e conseqüentemente a zona mais oxidada pode se estender até os limites do aquífero, aumentando a mobilidade ambiental do cádmio possibilitando sua acumulação nas zonas mais profundas, além da grande lixiviação do elemento devido à alta umidade do aterro.

Chumbo

O chumbo apresentou diferentes distribuições ao longo dos perfis verticais dos aterros, possivelmente isto se dá em virtude de apresentar baixa mobilidade no material dos aterros, concordando com Reimann & Caritat (1998) sobre a baixa

mobilidade de chumbo nos solos. Desta forma as concentrações deste elemento nos diferentes aterros ao longo do perfil podem estar relacionadas à deposição de chumbo no momento da construção do aterro. Como os aterros foram construídos com diferentes materiais e/ou em diferentes períodos as concentrações de chumbo tendem a não apresentar similaridade na distribuição ao longo do perfil. Com certeza a contaminação por chumbo ao longo do perfil vertical dos aterros está diretamente relacionada com a concentração de chumbo existente no material fonte do aterro.

Cobre

A tendência de distribuição do cobre ao longo do perfil vertical está associada à sua complexação com os componentes orgânicos superficiais, pois o cobre aumenta sua mobilidade em condições ácidas favorecendo a sua migração para as zonas mais profundas, onde a situação redutora diminui a sua mobilidade ambiental fazendo com que ele acumule nestes estratos mais profundos, tal distribuição é confirmada pelos resultados da ATSDR (1990) para solos arenosos. O cobre apresenta picos de concentração em diferentes horizontes do perfil vertical dos solos, na maioria das situações estes picos se apresentam nas profundidades entre 30 e 60 cm, possivelmente estando ligados a formação de barreiras geoquímicas (Perelmam, 1979).

Cromo

O cromo é um elemento que apresenta muito baixa mobilidade no ambiente. Ao verificar-se a distribuição vertical do cromo no perfil não há formação de grandes picos de concentração ocasionados por barreiras geoquímicas, com exceção do aterro 08. O cromo potencialmente mais tóxico pode estar presente nas zonas mais superficiais dos aterros em formas mais solúveis (íons cromato ou cromato ácido). A distribuição do cromo nos perfis pode estar diretamente ligada a sua disposição no momento da construção do aterro.

Ferro

O ferro sempre apresenta picos de concentração ao longo dos perfis. Este elemento apresenta as maiores concentrações de todos os metais pesados estudados nos aterros e no solo. Próximo à zona que antecede ao aquífero ocorre incremento de sua concentração em virtude da ocorrência de barreira geoquímica oxidada no limite entre o aquífero e o material do aterro. Incrustações ferruginosas encontradas nestes estratos evidenciam a presença de barreira em vários aterros. O ferro pode apresentar barreiras geoquímicas resultantes de oxidação (tipo A-6), incremento de pH, criando barreira de adsorção para outros metais. As menores concentrações de ferro encontradas na superfície podem estar relacionadas com a lixiviação mecânica, resultando da retirada do elemento destes estratos.

Manganês

O manganês assim como ferro não apresenta grandes oscilações ao longo do perfil vertical dos aterros e é o segundo maior elemento em termos de concentração nos aterros e no solo do ponto de BG. Quando ocorre a formação de um pico de maior concentração no perfil este tende a ser mais superficial que a barreira de ferro. O ciclo do manganês no solo envolve suas formas divalente e trivalente, havendo equilíbrio dinâmico entre estas formas. O manganês divalente é transformado por meio de oxidação na sua forma trivalente que acumula nas camadas mais superficiais. Em algumas situações as concentrações de manganês são inferiores na superfície e também podem estar relacionadas à lixiviação mecânica.

Mercúrio.

Em geral o mercúrio mostra concentrações mais baixas na superfície em virtude de sua lixiviação para camadas inferiores ou por sua volatilização para atmosfera. Em camadas mais inferiores, onde a ação microbiana não o converte nas formas voláteis de metilmercúrio, tende a apresentar um pico de maior concentração, entre 30 e 60 cm de profundidade. A sua mobilidade pode se restringir às zonas mais superficiais devido às condições mais ácidas. Nas zonas

mais profundas as concentrações encontradas podem estar diretamente ligadas à maneira como o mercúrio foi depositado no momento da construção do aterro.

Níquel

O níquel não apresenta grande uniformidade na sua distribuição vertical nos aterros. O único fator em comum em alguns pontos é a presença de um pico de concentração entre 30 e 40 cm de profundidade. Esta migração pode estar relacionada às características superficiais de acidez que facilitam a migração deste elemento para estas profundidades. Em situações oxidantes possui mobilidade, porém à medida que o ambiente se torna mais redutor o níquel diminui muito sua mobilidade. Possivelmente as concentrações encontradas nas zonas mais profundas dos perfis estão diretamente relacionadas com a deposição do material fonte do aterro.

Zinco

O zinco apresenta alta mobilidade em zonas oxidas e ácidas. Desta forma ele é lixiviado até cerca de 20 a 30 cm de profundidade onde aumenta sua concentração em virtude da formação de barreiras geoquímicas com a sua adsorção com óxidos de Fe-Mn e/ou matéria orgânica. Suas concentrações nas zonas mais profundas, assim como aconteceu com outros elementos metálicos citados anteriormente, pode estar diretamente relacionado com o material fonte utilizado na construção do aterro.

10.3 Associações paragênicas dos metais nos aterros

Neste capítulo os metais foram agrupados por similaridade de acordo com suas concentrações nos aterros, com a utilização da análise de cluster.

O objetivo primário da análise de cluster é buscar entender a estrutura dos dados, aglomerando observações similares em grupos. A sua aplicação é, portanto, bastante imediata e pode conferir um bom poder explanatório à pesquisa, supondo que decisões ponderadas sejam tomadas sobre formas alternativas para mensuração de similaridades, critérios para formação de grupos e número ideal de grupos a serem formados. Na prática, observa-se a adoção de distâncias

euclidianas com o algoritmo de proximidade do pacote de software utilizado. Testes estatísticos mais simples podem ser aplicados para verificar a similaridade das matrizes inicial e final, ratificando ou não a hipótese da pesquisa.

Um aterro pode estar contaminado por vários elementos metálicos que apresentam grande similaridade com relação as suas concentrações, a análise dos clusters, pode mostrar provável relação entre os contaminantes do aterro.

Neste trabalho foi realizada análise de agrupamento dos metais pesados e sua ocorrência paregênica utilizando análise de cluster. Considerando-se a análise descritiva foi possível identificar cinco grupos de metais por similaridade. Os grupos foram classificados arbitrariamente. O grupo 01 composto pelo chumbo e o grupo 02 composto pelo mercúrio apresentam maior similaridade entre si, porém apresentam grande diferença dos três grupos restantes. O grupo 03 é composto pelo zinco e o cobre e apresenta maior similaridade como o grupo 05, composto pelo cádmio. O grupo 04 apresenta maior diferença com os demais grupos, porém mostra maior quantidade de componentes que os demais, sendo formado pelo cromo, ferro, manganês e níquel.

Estes resultados obtidos na análise de agrupamentos corroboram com os dados de contaminação encontrados nos diferentes aterros, pois verifica-se que determinados grupos de metais com maior similaridade, mostram seus maiores níveis de contaminação nos mesmos aterros. Este fato fica evidente com chumbo (Fig.46) e mercúrio (Fig.47) que ocorrem em altas concentrações nos aterros 02, 06 e 08. Ao se analisar individualmente os dendrogramas de chumbo e mercúrio nos aterros foi possível à separação de dois grandes grupos por similaridade. Um grupo composto pelos aterros 02,06 e 08 e outro grupo composto pelos demais aterros.

As concentrações de mercúrio e chumbo encontradas nestes aterros podem estar relacionadas com as atividades desenvolvidas no período de construção dos mesmos. Dos três aterros contaminados com estes metais, dois são os mais antigos deste estudo: aterro 06 (1836) e o aterro 08 (1737). Possivelmente alguma atividade desenvolvida durante o séc. XVIII, contaminou o ambiente com grandes concentrações de mercúrio e chumbo, pois os valores de mercúrio encontrados foram extremamente altos para uma zona urbana normal, sem nenhuma atividade específica que utilizasse este tipo de elemento. Os valores encontrados no aterro do século seguinte podem também estar ligados a algum tipo de atividade de manufatura que utilizasse mercúrio e chumbo, porém as concentrações podem ser

residuais, representando ainda a contaminação dos períodos iniciais. O aterro 02 mostra grandes concentrações de todos os elementos porque foi construído com material superficial recolhido de vários pontos da cidade de Rio Grande, desta forma este ponto representa a poluição sumaria de vários períodos e de diversas fontes. Atualmente as concentrações de todos os metais nestes três aterros encontram-se muito acima dos valores de background. Mercúrio e chumbo apesar de apresentarem valores superficiais inferiores aos das camadas mais profundas dos aterros, ainda apresentam concentrações muito altas.

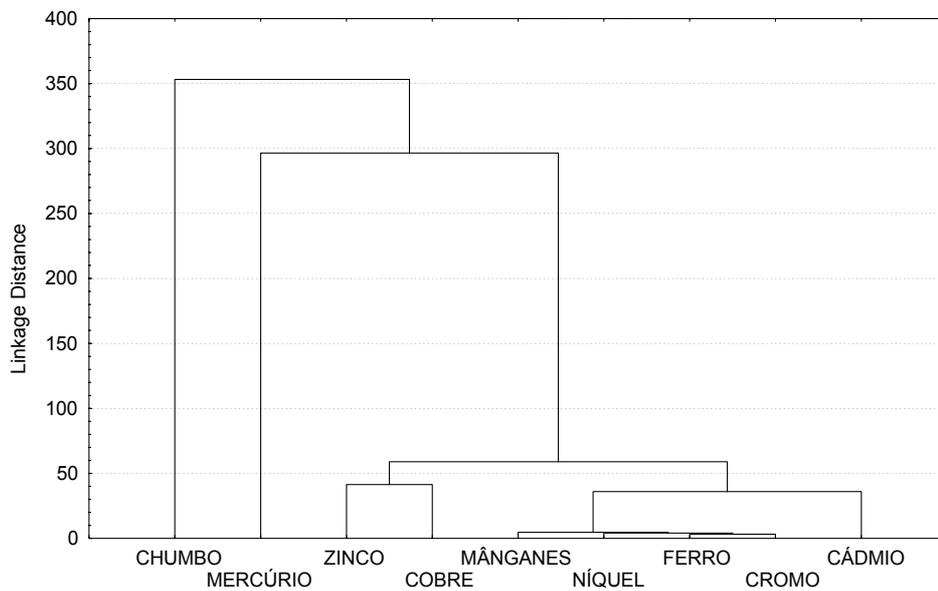


FIGURA 45: Dendrograma de classificação dos aterros em grupos em função da concentração dos metais pesados

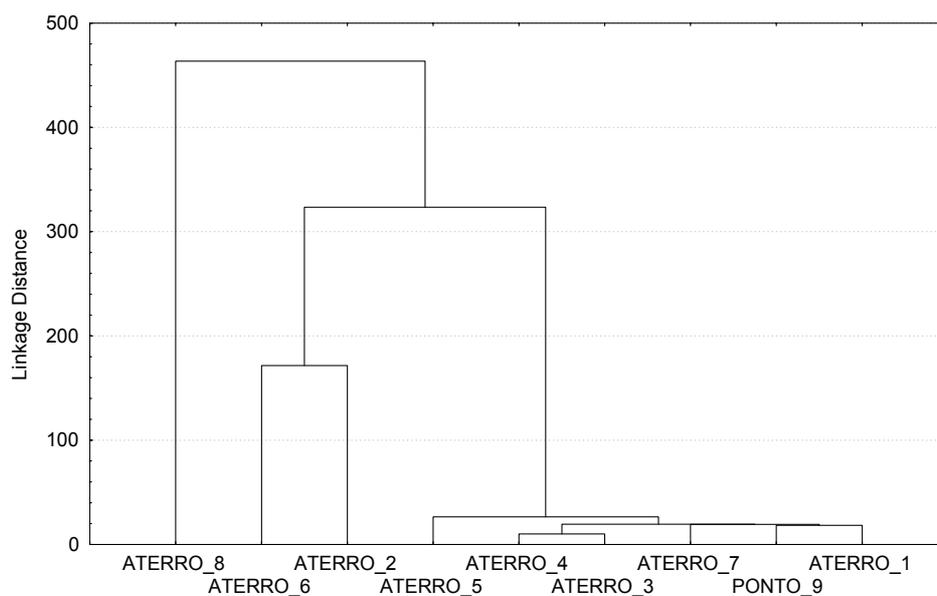


FIGURA 46: Dendrograma de classificação dos aterros em grupos em função da concentração de mercúrio.

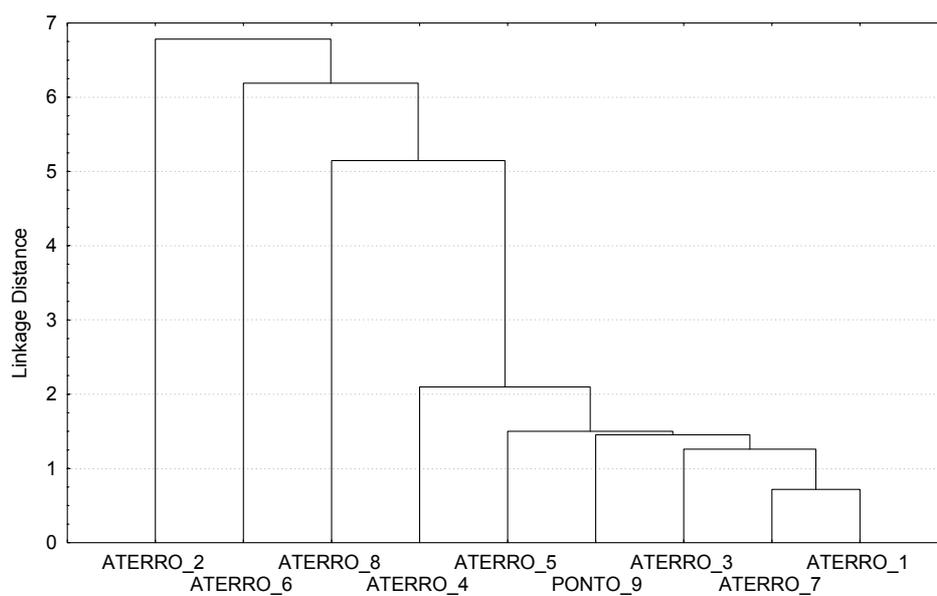


FIGURA 47: Dendrograma de classificação dos aterros em grupos em função da concentração de chumbo.

10.4. Bioacumulação dos metais pela vegetação dos aterros

De acordo com os resultados (tabela 14) obtidos sobre as concentrações de metais pesados em folhas de poaceae verificou-se que em aterros onde as concentrações de cádmio e mercúrio apresentavam-se elevadas, as folhas de poaceae analisadas também apresentavam concentrações superiores destes metais

pesados. Tal comportamento é evidenciado por Freedman (1995) para correlação entre as concentrações nos solos e nas plantas. Dentre os aterros em que foram analisadas as folhas de poaceae, o aterro 07 mostra a maior concentração média de cádmio no material fonte ($0,497 \text{ mg kg}^{-1}$). Nas folhas de poaceae deste aterro verificou-se a maior concentração média cádmio - $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$. O mercúrio no aterro 08 apresentou concentração média de $7,59 \text{ mg kg}^{-1}$ e na folhas de poaceae foi encontrada a maior concentração média de mercúrio ($0,024 \text{ mg kg}^{-1}$). O coeficiente de correlação entre as concentrações de cádmio ($r = 0,83$) e mercúrio ($r = 0,86$) no material dos aterros e nas plantas são positivos e com alta significância. Os demais metais pesados apresentam distribuições variadas ao relacionar-se as concentrações do aterro e da planta (tabela 15), estes resultados podem estar relacionados com a necessidade de determinados metais como micronutrientes para as plantas (Larcher, 2000). No caso do manganês e do ferro, que apresentam concentrações muito superiores no ponto de background (Taim) do que nos aterros, pode estar relacionada à competição entre os metais. As plantas tendem a acumular maiores concentrações de manganês, ferro e zinco. Estes são micronutrientes importantes para o seu metabolismo, enquanto que os demais metais pesados quando necessários, se apresentam concentrações extremamente baixas nas plantas. Porém quando há elevação dos metais pesados não essenciais, estes são absorvidos, substituindo aqueles metais pesados essenciais, pois a planta não pode evitar a entrada de elementos tóxicos. Este comportamento fisiológico das plantas é descrito por Larcher (2000).

No aterro 01 onde as concentrações de metais pesados são inferiores a maioria dos aterros restantes, foram encontradas as maiores concentrações de chumbo e cobre nas folhas de poaceae, tais concentrações podem estar relacionadas a absorção destes elementos juntamente com outros elementos (Larcher, 2000) utilizados para fertilização do aterro, já que o mesmo atualmente é uma horta.

Tabela 14: Distribuição das concentrações médias dos metais pesados nas folhas de poaceae dos aterros e de ponto de background (mg kg⁻¹).

	Cd	Hg	Cr	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe
Aterro 01	0,02	0,005	2,4	3,7	12,4	20,6	43,2	151,2
Aterro 03	0,02	0,004	1,5	2,0	5,3	18,1	44,2	101,9
Aterro 05	0,04	0,007	2,0	1,4	5,7	122,5	57,6	114,3
Aterro 06	0,03	0,006	2,8	2,0	12,0	54,0	377,7	415,9
Aterro 07	0,09	0,007	2,6	1,8	6,8	21,3	82,1	290,6
Aterro 08	0,04	0,024	2,4	1,5	7,4	81,5	59,6	428,4
Ponto BG	0,02	0,006	13,4	0,4	5,5	489,5	32,4	2086,9

Tabela 15: Coeficiente de correlação dos metais pesados entre o material dos aterros e a vegetação.

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
Coef. de Correlação	0,83	-0,29	0,23	-0,65	0,87	-0,47	0,01	0,27

10.4.1 Absorção dos metais pesados por diferentes matrizes das plantas

Geralmente aterros são construídos para o estabelecimento de alguma estrutura, como prédios, casas, fábricas e etc. Por este motivo muitas vezes ocorrem dificuldades para se encontrar material vegetal nestas áreas. Neste tópico serão comparadas as distribuições dos metais pesados em diferentes partes das cyperaceae (folhas, sementes e raízes) em dois aterros onde foi encontrada a mesma vegetação (tabela 16).

Verificou-se que as cyperaceae do aterro 04, que apresentam maiores concentrações médias de cádmio, cromo, cobre, chumbo, ferro e mercúrio, que as cyperaceae do aterro 01. Os mesmos resultados também foram verificados nos solos (tabela 17).

Ao se analisar as diferentes partes das plantas, verificou-se que as plantas tendem a acumular os metais pesados em suas raízes. Isto se deve, pela raiz ser a principal superfície de troca entre a planta e o material do aterro. As plantas também fazem troca pelas suas folhas e caules, mas as trocas nestas estruturas podem ser reguladas pela planta, como, por exemplo, abertura e fechamento de estômatos para transpiração. No caso do cromo no aterro 01 as folhas e sementes de cyperaceae apresentam o dobro da concentração da raiz, fato que não se repete no

aterro 04, onde a concentração de cromo é cerca de nove vezes superior na raiz. As mesmas plantas nos diferentes aterros apresentam variadas relações de bioacumulação entre suas estruturas morfológicas.

A possível diferença de bioacumulação dos metais pesados nestas plantas pode ser em decorrência da diferença entre o material fonte do aterro e a atividade desenvolvida no local. O aterro 01 foi construído com solo remobilizado e o aterro 04 com material de dragagem, que certamente não apresenta a mesma qualidade de um solo natural remobilizado que apresenta melhores características composicionais em termos nutrientes essenciais as estas plantas do que o material resultante de dragagem.

O aterro 01 é representado por uma horta. O aterro 04 é uma zona intensamente urbanizada próximo à refinaria de petróleo Ipiranga. Certamente estas atividades contribuem de forma diferente com diversos metais pesados para o ambiente e conseqüentemente a planta responde de forma diferenciada em cada aterro, acumulando diferentes concentrações de metais nas suas diversas matrizes morfológicas.

Tabela 16: Comparação da distribuição dos metais pesados entre diferentes matrizes morfológicas das plantas (mg kg^{-1}).

		Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn
ATERRO 01	Folha	0,023	1,5	3,6	84,3	0,005	48,6	1,4	36,3
	Semente	0,013	1,5	5,7	72,5	0,004	36,9	1,4	47,7
	Raiz	0,058	0,75	8,6	201,6	0,006	46,0	2,0	83,5
ATERRO 04	Folha	0,053	1,1	10,0	130,4	0,007	13,8	3,0	47,9
	Semente	0,070	0,95	13,65	127,05	0,039	16,35	1,7	71,65
	Raiz	0,162	9,0	34,9	1627,2	0,005	45,5	3,2	87,2

Valores em vermelho: maiores concentrações médias.

Tabela 17: Concentração média dos metais pesados nos solos dos aterros 01 e 04 (mg kg^{-1}).

	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Zn	Ni
Aterro 01	0,065	55,6	31,3	11112,4	0,156	361,2	107,1	175,5	17,1
Aterro 04	0,351	96,6	118,5	22150,2	0,308	175,5	183,4	411,5	72,4

11. CONCLUSÃO

A partir das informações obtidas neste trabalho preliminar, conclui-se que:

- Os solos não impactados do município de Rio Grande possuem concentrações de metais pesados inferiores aos valores de background mundial para estes elementos e possuem os seguintes valores médios: Cd - 0,02 mg kg⁻¹, Cu - 6,73 mg kg⁻¹, Cr - 58,3 mg kg⁻¹, Fe - 8313,8 mg kg⁻¹, Hg - 0,03 mg kg⁻¹, Mn - 167,4 mg kg⁻¹, Ni - 13,9 mg kg⁻¹, Pb - 3,4 mg kg⁻¹, Zn - 35,3 mg kg⁻¹).
- Os aterros de Rio Grande são intensamente contaminados por metais pesados, superando na média, várias vezes os valores de background (Cd - 13 vezes, Cu – 28 vezes, Cr – 2 vezes, Pb – 146 vezes, Fe – 3 vezes, Hg – 68 vezes, Mn - 3 vezes, Ni – 3 vezes, Zn – 18 vezes).
- No território de Rio Grande destacam-se três grupos de aterros de acordo com seu material de origem: 1- Entulhos e resíduos, 2- material de dragagem, 3- solos remobilizados. Os grupos de aterros se diferenciam pela ordem de metais pesados contaminantes (Kc>3):
 - Entulhos e resíduos (Pb>Hg>Cu>Zn>Cd>Mn>Fe>Ni);
 - Material de dragagem (Pb>Cd>Cu>Hg>Zn>Ni)
 - Solos remobilizados (Pb>Hg>Cu>Cd>Zn).
- Durante os séculos 18 e 20 temos as seguintes tendências de contaminação por metais pesados nos aterros:
 - Mercúrio e chumbo com seu máximo no século 18 diminuindo no século 20.
 - Cobre, manganês e zinco com valores máximos no séc. 18 e diminuem nos aterros do século 19 até a segunda metade do séc. 20.
 - Ferro, cromo e níquel possuem concentrações elevadas no séc. 18 diminuem no séc. 19, aumentam até o início da segunda metade do séc. 20, onde retornam a diminuir até a década de setenta. Ferro e níquel mostram seus valores máximos na primeira metade do séc. 20.

- O Cd aumenta sua concentração do séc. 18 para o séc. 19, reduz no início do séc. 20 e novamente aumenta até o fim da segunda metade do séc. 20, posteriormente reduz até a década de setenta. Mostra seu valor máximo nos aterros da primeira metade do séc. 20.
- Os aterros são divididos em quatro períodos históricos e apresentam ordem de concentração dos metais pesados característicos de cada um deles:
 - Séc. 18 (Hg>Pb>Cu>Zn>Mn>Cd>Ni>Cr>Fe)
 - Séc. 19 (Pb>Hg>Cu>Cd>Zn>Mn>Ni>Fe>Cr)
 - Primeira metade do séc. 20 (Pb>Cd>Cu>Hg>Zn>Ni>Fe>Mn>Cr)
 - Segunda metade do séc. 20 (Pb>Hg>Cu>Zn>Cd>Fe>Mn>Ni>Cr)
- Pelas análises de clusters destacam-se três grupos principais de metais pesados paragênicos:
 - Grupo 1 - Pb – Hg.
 - Grupo 2 - Cu – Zn.
 - Grupo 3 - Cd, Cr, Fe, Mn e Ni.

O primeiro e o segundo grupo apresentam suas maiores concentrações nos aterros mais antigos. O terceiro grupo apresenta suas maiores concentrações no século 20.

- Os metais pesados dos aterros sofrem lixiviação para horizontes inferiores. Metais pesados como Cu, Cd, Fe, Hg, Mn, Zn, Ni, lixiviam mais intensamente do que Cr, Pb. A distribuição dos metais no perfil vertical dos aterros esta ligada a formação de barreiras geoquímicas (tipo A6-G6) e pela deposição do material constituinte do aterro.
- As gramíneas (Poaceae) e os aterros possuem em geral a seguinte ordem de concentração de metais pesados:
 - Plantas = Fe>Mn>Zn>Cu>Cr>Pb>Cd>Hg.
- A plantas em geral acumulam metais em conformidade com o nível de contaminação dos aterros pelos mesmos. Os metais que apresentam os maiores coeficientes de correlação significativos e positivos entre o nível de

concentração nas folhas de poaceae e material dos aterros são: Mercúrio ($r= 0,86$) e cádmio ($r= 0,83$). O ferro mostra correlação negativa ($r= -0,65$) que possivelmente esta ligada com a menor acumulação deste elemento pelas plantas, no caso de poluição pelos outros metais no aterro.

- A maior acumulação dos metais pesados nas cyperáceas ocorre nas raízes. Em um menor numero de casos o cromo apresenta maior concentração nas folhas e sementes e o manganês nas folhas ($48,6 \text{ mg kg}^{-1}$) no aterro 01, construído com solo remobilizado. No aterro 04 (material dragado) destaca-se a maior concentração do mercúrio nas sementes em comparação com outras estruturas da planta.

12 - SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

O presente trabalho demonstrou a necessidade de ampliar os estudos ecológicos - geoquímicos no município de Rio Grande para os seguintes fins:

- Mapeamento detalhado da distribuição dos metais pesados na superfície dos solos.
- Estudo do possível impacto da poluição por metais pesados na população, envolvendo análises geoquímicas complexas e utilização de índices especiais para avaliação de impacto.
- Avaliação da bioacumulação dos metais pesados pelo organismo humano.
- Estudo do impacto da poluição dos aterros urbanos nos domicílios, utilizando poeiras do interior das residências e ar como matriz de estudo geoquímico.
- Ampliar estudos sobre o impacto da poluição dos aterros no ar, água subterrânea e sistemas aquáticos adjacentes.
- Determinar concentração de metais pesados nos vegetais cultivados nos aterros e consumidos pela população local e avaliar o possível impacto na saúde.

13. BIBLIOGRAFIA

ADRIANO, D.C., 1986, *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer-Verlag., 533p. New York.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.,1997
Toxicological profile for cadmium. 347p. Atlanta.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY., 1990,
Toxicological profile for chromium. US Department of Health & Human Services.
Syracuse.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.,1990.,
Toxicological profile for copper. US Department of commerce. Syracuse.

ALLOWAY, B.J., 1990, *Heavy metals in soils*. John Wiley., 339 p. New York.

ARFSTEN, D. P., AYLWARD, L. L., KARCH, N.J., 1998. Chromium. In: ZELIKOFF,
J.T., THOMAS, P.T. *Immunotoxicology of environmental and occupational metals*.
Taylor & Francis., p: 63 – 92. London.

ASMUS, M. L., 1998, A planície costeira e a Lagoa dos Patos. In: SELIGER, U.;
ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.). *Os ecossistemas costeiro e marinho do
extremo sul do Brasil*. Ecoscientia., p. 7-12. Rio Grande.

BARCELOUX, D.G.,1999, Copper. *Clin. Toxicol.*, v.37, nº 02. p. 217-230. New York.

BARCELOUX, D.G.,1999, Manganese. *Clin. Toxicol.*, v.37, nº 02. p. 293-307. New
York.

BIASIN, M. 2003. Estudo preliminar sobre os aterros e suas conseqüências
ambientais no entorno da cidade de Rio Grande. 213p. Dissertação (Mestrado em
Engenharia Oceânica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande.

BIEGO, G. H., JOYEUX, M., HARTEMANN, P., DEBRY, G., 1998. Daily intake of
essential minerals and metallic micro pollutants from foods in France. *Sci. Total
Environ.*, V. 217, p.27-6.

BRASIL ,1973. Ministério da Agricultura, *Levantamento o reconhecimento dos solos
do Estado do Rio Grande do Sul*. MA. 431p. (Boletim Técnico, v.30). Recife.

CONCEIÇÃO, C.O., 2003, Estudo da composição da transprecipitação em plantas
introduzidas na parte sul da planície costeira do Rio Grande do Sul. 50p. Trabalho
de graduação. Fundação Universidade federal do Rio Grande. Rio Grande.

CALLIARI, L. J., 1998, Características geológicas. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT,
C.; CASTELLO, J. P. (org.). *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do
Brasil*. Ecoscientia., p. 11-18. Rio Grande.

CASSARET, A., DOULL'S, D., 1986, *Toxicology: the basic science of poisons*. 5. ed. McMillan Publishing. 1111p. USA.

CAVALCANTE, R. M., 2002, Estudo da distribuição de mercúrio nos componentes principais do meio ambiente, da zona estuarina da laguna dos Patos e áreas adjacentes. 96p. Dissertação (Mestrado em Oc. Física, Química e Geológica). Fundação Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande.

CLOSS, D. & MEDEIROS, V.M.F.,1965, New observations on the ecological subdivision of the Patos Lagoon in the southern Brazil. *Biol. I.C.N.* p. 24-35.

COX, P. A.,1997, *The elements on heart*. Oxford University Press. p.105-208. Oxford.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL., 2001. Anuário estatístico do setor metalúrgico 2001. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 06 de outubro de 2004.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL., 2001. Cromo. Disponível em:<<http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 06 de outubro de 2004.

EGREJA FILHO, F.B., 1993, Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano. 176p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa.

FREEDMAN, B., 1995, *Environmental ecology-the ecological effects of pollution, disturbance and other stress*. Academic Press. 2 ed. Cap. 03, p.62-93. San Diego.

GARCIA, I., DORRONSORO, C., 2002, Contaminacion del suelo. Curso: Tecnologia de Suelos. Tema 15. Disponível em: <[http:// edafologia.urg.es /conta/ tema 15](http://edafologia.urg.es/conta/tema15)>. Acesso em: 10 de outubro de 2004.

GIANUCA, N. M., 1998, A fauna das dunas costeiras. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.). *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. Ecoscientia. p. 114-115. Rio Grande.

GILMOUR, P.S., BROWN, D.M., LINDSAY, T. G., 1996, Adverse health effects of PM10 particles involvement or iron in generation of hydroxyl radical. *Occup. Environ. Med.*, V. 53, nº12. p. 817-822.

GOYER, R. A.,1996, Toxic effects of metals. In: KLAASSEN,C.D. *Casarett and Doull's toxicology: The basic science of poisons*. 5 ed. McMillan Publishing. Cap.23. New York.

GUNTHER, W.M.R.,1998, Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso. Tese (doutorado) – Faculdade de Saúde Publica. Universidade de São Paulo. São Paulo.

HABIAGA, L.A.G.P., 1997, Caracterização sócio ambiental nas áreas de influencia do Porto de Rio Grande. In: ASMUS, M.L.,TAGLIANI, P.R.A.(org) Estudo de Impacto ambiental do Porto de Rio Grande (EIA). FURG. V.1. Rio Grande.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK., 2000, Iron. In: TOMES CPS™ SYSTEM. *Toxicology, occupational medicine and environmental series*. Micromedex. Englewood.

HSDB - HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK., 2000, Mercury. In: TOMES CPS™ SYSTEM. *Toxicology, occupational medicine and environmental series*. Micromedex. Englewood.

HOLANDA, SÉRGIO BUARQUE DE.,1977, *História Geral da Civilização Brasileira*. Difel. v.1 , 253p. Rio de Janeiro.

HORVAT, M. MEE, L.D. & OREGLONI, B. 1994. "IAEA-356 Trace elements in Polluted Marine Sediment". Report nº 56. Monaco, France.

IBGE.,1986, Levantamento dos recursos naturais, folha SH.22, Porto Alegre e SI. 22, Lagoa mirim. Volume 33. Rio de Janeiro, RJ.

ILO - INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION., 1997, *Encyclopedia of occupational health and safety. Metals: chemical properties and toxicity*. 4 ed. v. 3, p. 63-68. Geneve.

ILO - INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION., 1998, *Encyclopedia of occupational health and safety*. Geneve.

JOST, M. 2001. *Technical guidelines for the environmentally sound management of lead-acid battery wastes*.

KABATA-PENDIAS, A.,PENDIAS,H., 2000, *Trace elements in soils and plants*. 4 ed. CRC Press., 331p. New York.

KER, C. J.; ALMEIDA, J. A.; FASOLO, P. J.; HOCHMÜLER, D. P., 1986, Pedologia. In: Brasil. Ministério de Minas e Energia. Secretaria Geral Radam Brasil. *Levantamento de recursos naturais*. MME., v. 33, p. 29-312. Brasília.

KIEKENS, L. Zinc. In: ALLOWAY, B.J., 1990, *Heavy metals in soils*. John Wiley., p.261-79. New York.

KJERFVE, B., 1986, Comparative oceanography of coastal lagoons. In: Wolf D. A. *Estuarine Variability*. Academic Press, p. 63-81. New York.

KLEIN, A. H. F. 1998, Clima regional. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.). *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. Ecoscientia., p. 5-7. Rio Grande.

LARCHER, W. 2000. *Ecofisiologia vegetal*. Rima. 531p. São Carlos

LARINI, L., 1987, *Toxicologia*. Manole, 315p. São Paulo.

LONG, T., 1989, Le quartenaire du Rio Grande do Sul. Temoin des quater derniers episotes eustatiques majeurs. Geologie et evolution. Tese (Doutorado). Universidade de Bordeaux. France.

MATTIAZZO-PREZZOTO, M.E., 1994, Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos em clima tropical em diferentes valores de pH. 197p. Tese (Livre docência) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba.

McGRATH, S.P., SMITH, S., 1990, Nickel. In: ALLOWAY. B.J. *Heavy metals in soils*. John Wiley., p.125-50. New York.

MENA, I., 1980, Manganese. In: WALDRON, H. A (Ed.) *Metals in the environment*. 1 ed. Academic Press., p. 199-220. London.

MILLER-IHLI, N. J., 1994, *Anal. At. Spectrom.*, v. 9, 1129 p.

MIRLEAN, N., A. VANZ & P. BAISCH., 2000. Níveis e origem da acidificação das chuvas na região de Rio Grande, RS. *Química Nova* . 23(5): p.590-593. Rio Grande.

MOORE, M.M. et al., 1997, Copper. National Environmental Health Monographs. Metal Series n. 3. Published by the National Environmental Health Forum. South Australia.

MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S., 1984, *Heavy metals in natural waters*. Springer-Verlag., 328p. New York

NIOSH - NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY HEALTH 1996. *Manual of analytical methods*. 4 ed. Washington.

NRIAGU, J.O., 1988. A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environ. Pollution*, v.50, p.139-61.

O'NEIL, P., 1994, Major elements in the earth's crust – Iron. *Environmental chemistry*. 2 ed. Chapman e Hall., Cap.09, p.151-158. New York.

OGA, S. 1996, *Fundamentos de toxicologia*. Atheneu. 515p. São Paulo.

REIMANN, C. & CARITAT, P., 1998, Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist. **Springer, p. 397. Berlin.**

RESENDE, M., CURI, N., RESENDE, S. B. de CÔRREA, G. F., 1997, *Pedologia: base para distinção de ambientes*. 2 ed. NEPUT., 367p. Viçosa.

SALOMÃO, F. X. T.; ANTUNES, F. dos S., 1998, Solos em pedologia. In: OLIVEIRA, A. M. dos S.; DE BRITO, S. N. A. *Geologia de engenharia*. Associação Brasileira de Geologia e Engenharia. p. 87-100. São Paulo.

SALVATORI, E., HABIAGA, L. A. G. P., THORMANN, M.C., 1994, Crescimento horizontal da cidade do Rio Grande. *Revista Brasileira Geográfica*. Rio de Janeiro.
SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.), 1998, *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. Ecoscientia., 314 p. Rio Grande.

SIENKO, M.J., PLANE, R. A., 1977, *Elementos de transição II*. Química. 5 ed. Nacional. cap. 21, p. 436-454. São Paulo.

SILVA, N.R., MORAES, E.C.F., 1987, Papel dos indicadores biológicos na avaliação da exposição ocupacional ao Chumbo. *Rev. Bras. Saúde Ocupac.*, v.15, nº 58, p.7-5.

SUNDERMAN JUNIOR, F.W. 1989, Mechanisms of nickel carcinogenesis. *Scand. J. Work Environ. & Health.*, v.15, p.1-12.

TAGLIANI, C. R. A. 1997. *Proposta para manejo integrado da exploração de areia no município costeiro de Rio Grande-RS, dentro de um enfoque sistêmico*. 157p. Dissertação (Mestrado) . UNISINOS. São Leopoldo

TAVARES, T. M., CARVALHO, F. M., 1992, Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos no recôncavo baiano. *Química Nova.*, v.5, nº 2, p. 147-153. São Paulo.

THORNTON, I. 1995. *Metals in the global environmental*. 1ed. Int. Council on Metal and the Environment. Ottawa.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 2001. Drinking water standards and health advisories. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ebtpages/wdrinkingwaters.html>> Acesso em: 10 de outubro de 2004.

VIEIRA, E.F., 1983, *Rio Grande: Geografia física, humana e econômica*. 1 ed. ed.Sagra., 158p. Porto Alegre.

VOOREN, C. M., 1998, A fauna de aves. In: SELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. (org.) *Os ecossistemas costeiro e marinho do extremo sul do Brasil*. Ecoscientia., p. 68-69, Rio Grande.

WAECHTER, J. L., 1985, Comunidades vegetais das restingas do Rio Grande do Sul. In: Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira. *Anais do II Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira*. ACIESP., v. 3. p. 228-248. São Paulo.

WARMAN, P.R., COOPER, J. M., 2000, Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Fe, Mn and Zn. *Canadian J. Soil Sci.*, v. 80, nº 2, p 345-352.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1992, Cadmium. Geneva. (Environmental Health criteria 134)

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1988, Chromium. Geneva. (Environmental Health criteria 61)

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1998, Copper. Geneva. (Environmental Health criteria 200)

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1991, Inorganic mercury. Geneva. (Environmental Health criteria 118)

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1981, Manganese. Geneva. (Environmental Health criteria 17)

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION., 1989, Mercury. Geneva. (Environmental Health criteria 86)

ZYRIN, v., 1981, Mercury determination in sediments and soils. M. Nedra. 15. 150p.

14. ANEXOS