

## **DETERMINAÇÃO DE PB E CU NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO RIO JAPARATUBA – SE**

**R. S. G. Andrade**

Gerência de Pesquisa e Extensão – CEFET-SE  
Av. Engº. Gentil Tavares da Motta, 1166 Getúlio Vargas CEP 49.055-260 - Aracaju - SE  
E-mail: [gpe@cefetse.edu.br](mailto:gpe@cefetse.edu.br)

**M. R. Andrade**

Gerência de Pesquisa e Extensão – CEFET-SE  
Av. Engº. Gentil Tavares da Motta, 1166 Getúlio Vargas CEP 49.055-260 – Aracaju - SE  
E-mail: [rsgandrade@uol.com.br](mailto:rsgandrade@uol.com.br)

**J. P. H. Alves**

Departamento de Química – UFS  
Av. Marechal Rondon, s/n Jardim Rosa Elze CEP 49100-000 São Cristóvão - SE  
E-mail: [jalves@ufs.br](mailto:jalves@ufs.br)

### **RESUMO**

O complexo estuarino do Rio Japaratuba – SE é o principal corpo receptor dos efluentes líquidos gerados pelas indústrias instaladas na região. De acordo com a literatura estes efluentes contêm sulfetos, óleos, fenóis, ferro, cobre, cromo, zinco, cádmio, níquel e chumbo.

Neste trabalho, determinamos as concentrações naturais dos metais pesados (Pb e Cu) em sedimentos do Rio Japaratuba para diferenciar a presença de metais no sedimento, provenientes de processos naturais ou resultantes de enriquecimento antropogênico. Os resultados servirão de subsídio para interpretar dados de concentração de metal nos sedimentos da área estuarina passíveis de contaminação, gerando informações para monitoramento da região.

Assim, seis estações foram escolhidas para sedimentos naturais e outras seis próximo à fonte de contaminação. A amostragem foi realizada ao longo do estuário. As amostras foram abertas em duplicata e o sedimento foi seco por uma hora a 105 °C, deste foram transferidos 0,4 g para um béquer de teflon e adicionados ácido nítrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico, evaporados até a secura, em bloco digestor. Em seguida, foram analisadas por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, num polarógrafo PAR 384. O sedimento certificado foi usado para comparar a exatidão e precisão do método.

As concentrações de chumbo em estações próximas a fonte de contaminação foram comparáveis, em cinco estações, aos valores em sedimento natural (Pb 2,5 – 4,4 ppb). Com relação ao cobre, apenas em duas estações (Cu 2,5 - 4,0 ppb), e nas demais estações estavam abaixo de 2,5 ppb para ambos os metais. O elemento referência foi o alumínio e o percentual deste nas duas amostradas encontra-se na faixa de 1,1 – 6,8%. Tais resultados nos levam a concluir que não há contaminação por metal no sedimento da área receptora de efluentes comparados com a área natural.

**PALAVRAS-CHAVE:** sedimento, metal pesado, estuário.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos espaços litorâneos, um tipo de unidade se destaca: os estuários. Os estuários são setores de ambiente marinho que apresentam as maiores variabilidades de efeitos e interações físicas, químicas e biológicas, e são fortemente influenciados pela geografia e pelos fluxos de maré. Constituem sistemas de interface entre os rios e o oceano e são freqüentemente caracterizados por massas d'água complexas, variação de salinidade, elevada carga de sedimento, química complexa e principalmente, pelas deformações provocadas no sistema pela atividade humana. São regiões de alta produtividade e, como tal, formam áreas de refúgio e crescimento para uma grande variedade de forma de vida, tais como peixes e crustáceos de importância comercial. Tanto quanto produtivos, os estuários são também vulneráveis. Muitas cidades estão localizadas nas suas margens. O homem retira dele o alimento e, contraditoriamente lança sobre esse ambiente despejos domésticos e industriais; além de utilizar as áreas estuarinas com zonas de aterro e posterior urbanização. O duplo impacto de introduzir poluentes e de depredar, provoca uma grande tensão sobre o ecossistema estuarino.

Nos últimos anos, em razão do grande progresso nas técnicas analíticas e de amostragem, tem aumentado significativamente as informações sobre a distribuição metais traços dissolvidos na coluna d'água em águas costeiras. Estas informações, no entanto, não são suficientes para se fazer uma avaliação de suas qualidades, em função da dificuldade de identificar áreas que mostram evidências de contaminação. O fato de uma área apresentar uma concentração maior de metais, pode simplesmente está relacionada com uma maior quantidade de água doce, a presença de água doce em águas costeiras, os rios, em geral, são os principais contribuintes de metais traços. Vários estudos têm demonstrado, uma relação inversa entre a concentração do metal dissolvido e a salinidade (Balls, 1989).

Vários metais são constituintes naturais dos sedimentos (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e etc.). Concentrações destes metais nos sedimentos dos rios, geralmente refletem a ocorrência e abundância de certas rochas ou depósitos mineralizados, na área de drenagem do rio e tem sido a base de muitos métodos extensamente usado na prospecção geoquímica. Atualmente no entanto, a contribuição antropogênica de certos metais pesados, para o meio ambiente, iguala ou excede a quantidade removida pelo intemperismo (De Groot et al., 1976). Uma grande parte das descargas antropogênicas de metais pesados, que entram nos estuários é rapidamente absorvida sobre o material particulado e removido para o sedimento de fundo.

Podem distinguir-se quatro reservatórios abióticos para os micropoluentes: as partículas em suspensão, a água, os sedimentos e a água intersticial dos sedimentos (Salomons e Forstner, 1985). Eles não são independentes e interatuam entre si. Entre as partículas em suspensão e os poluentes em solução têm lugar processos designadamente de absorção/desadsorção e de coprecipitação. As partículas em suspensão e os sedimentos depositados estão ligados através de processos de erosão e sedimentação. Entre os sedimentos e os metais na água intersticial ocorrem processos de absorção/desadsorção e de precipitação/dissolução. A elevada concentração de metais na água intersticial dos sedimentos pode influenciar os níveis destes elementos na água através de processos como a difusão molecular.

Apesar de não ser fácil registrar alterações na composição elementar das partículas, devido à repetida erosão-sedimentação, devem ocorrer freqüentes mudanças na decomposição da matéria orgânica no decorrer destes ciclos.

Os sedimentos geralmente contêm concentrações de metais que são superiores a encontradas na água (Watling e Watling, 1982; Trefey et al., 1983; Jickells e Knap, 1984), a análise de metais em sedimento torna-se mais fácil por apresentar menor problema de contaminação em relação a análise de metais em água. Diferente da água que dá uma indicação da concentração do metal em determinado momento, o sedimento reflete a "história" da poluição no estuário. Por isso, a concentração do metal no sedimento proporciona uma melhor avaliação da contaminação do estuário por metais pesados (Schropp et al., 1990).

Surge, no entanto, a dificuldade para determinar a medida da concentração de metais em sedimentos estuarinos por não se saber se os metais presentes são naturais ou de enriquecimento antropogênico. Essa dificuldade origina-se do fato de que os metais ocorrem naturalmente em sedimentos e suas concentrações variam amplamente com o tipo de sedimento e sua granulometria.

Dentre outros métodos, a normalização para um elemento de referência vem sendo aplicado com sucesso para comparação das concentrações de metal no sedimento numa região base. O alumínio tem sido usado como elemento de referência para que se aprecie a concentração do metal no sedimento litorâneo. Trefey e al. (1983), usaram o alumínio para normalização da concentração de chumbo nos sedimentos do Rio Mississippi,

Klinkhammer e Bender (1981); Windom et al. (1984) usaram para fazer uma apreciação global do metal alumínio relacionando a avaliação de concentração do metal no estuário do Rio Hudson e o Golfo da Tailândia, respectivamente.

Schropp et al. (1990), aplicaram o método da normalização, utilizando o alumínio como elemento de referência a várias regiões estuarinas da Flórida. Os resultados obtidos mostraram que o método pode ser aplicado a uma grande variedade de sedimentos, dentro de uma extensa área geográfica.

A quantidade de sedimentos transportados anualmente pelos rios é estimada em cerca de 15 milhões de toneladas (Milliam e Meade, 1983). Contudo, grande parte dos sedimentos nunca atinge oceano aberto, ficando retidos nas margens dos continentes e formando os depósitos de estuários e zonas costeiras. Além dos materiais resultantes da erosão natural dos continentes, nas últimas décadas vêm sendo lançados no meio aquático despejos resultantes da atividade do homem. Este acréscimo de materiais de proveniência antropogênica, tem provocado alterações mais acentuadas na composição das partículas em pequenos rios estuarinos em cujas margens se encontram instaladas cidades e zonas industriais. Pelo contrário, a composição química dos sedimentos transportados pelos grandes rios do mundo se mantém comparável à da crosta terrestre (Martin e Meybeck, 1979).

No passado, o lançamento de desperdícios para rios e estuários era baseado na hipótese de que estes materiais seriam transportados para o oceano e aí dispersos. Atualmente, pensa-se que a realidade é diferente. Grande parte dos poluentes ficam retidos nos estuários e zonas costeiras.

O Estado de Sergipe possui seis bacias hidrográficas. São Francisco, Japarutuba, Sergipe, Vaza-Barris, Piauí e Real. Sendo a do Japarutuba, genuinamente sergipana.

O Japarutuba drena área de 1840 Km<sup>2</sup>, o correspondente a 8,4% do território sergipano. Nasce no município de Graccho Cardoso, a uma altitude aproximado de 250 m, percorrendo 92 Km de extensão até desembocar no Oceano Atlântico entre os municípios de Pirambu e Barra dos Coqueiros, após atravessar os municípios de Capela, Carmópolis, Cumbe, General Maynard, Japarutuba, Muribeca, Rosário do Catete e Siriri. Apresenta uma rede de afluentes e subafluentes, destacando-se alguns pela sua extensão; na margem direita, o Siriri, o Riachão e o Lagartixo. Na margem esquerda, o Japarutuba-Murim, o Cajueiro e o Calomba. A alta bacia do Rio Japarutuba encontra-se distendida por sobre rochas cristalinas pré-cambrianas do grupo Estância enquanto a outra metade é instalada sobre os sedimentos terciários e quaternários de grupo Barreiras e sedimentos mesozóicos.

Morfologicamente a alta bacia compreende uma área de relevos dissecados em colinas, cristais e interflúvios tabulares, acentuando-se a ocorrência de superfície tabulares erosivas à medida que deixa o pré-cambriano e passa para as estruturas sedimentares compostas essencialmente de calcários, argilas e arenitos (Santos e Andrade, 1986).

Mais de 2/3 da bacia estão situados na faixa de clima de transição semi-árida com pluviosidade anual marcado pelas precipitações de menos de 1000 mm anuais e de três a cinco meses secos. No entanto, suas cabeceiras se encontram mergulhadas na faixa, menos de 80 mm anualmente, coincidindo com a região de clima quente, semi-árido e árido, com ocorrência de um período seco de mais de seis meses.

Sob o ponto de vista físico-químico, muito pouco tem sido estudado sobre os estuários de Sergipe, e os poucos trabalhos existentes, referem-se à distribuição de nutrientes inorgânicos dissolvidos. Em relação a metais pesados, se determinou a concentração de cobre e chumbo na água do estuário do Rio Sergipe, a distribuição destes metais ao longo do estuário e suas variações com a salinidade. A partir das curvas metal-salinidade, foram identificadas duas fontes de metal para o estuário que estão diretamente relacionados com os despejos industriais e urbanos lançados no mesmo.

O Rio Japarutuba é o principal corpo receptor dos efluentes líquidos gerados pelas indústrias instaladas na região. Estes efluentes contém sulfetos, óleos, fenóis, ferro, cobre ( $< 0,10$  e  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ ), cromo ( $< 0,10$  e  $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ ), zinco ( $< 0,10 \text{ mg L}^{-1}$ ), cádmio ( $< 0,10 \text{ mg L}^{-1}$ ), níquel ( $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ) e ( $0,80 \text{ mg L}^{-1}$ ). Tais concentrações foram determinadas em coluna d'água, com o objetivo de levantar dados para auxiliar futuro monitoramento da região.

Realizamos estudos partindo da hipótese de que as concentrações de metais pesados nos sedimentos estariam acima do natural. Para tanto pretendíamos determinar as concentrações naturais de metais pesados (Cd, Zn, Pb e Cu) em sedimentos do Rio Japarutuba; desenvolver, baseado no método da normalização, correlações

metais alumínio e estudar outras correlações possíveis, afim de distinguirmos quando as concentrações do metal no sedimento são naturais ou resultantes de enriquecimento antropogênico; usando as correlações obtidas para interpretar os dados do metal nos sedimentos da área estuarina passíveis de contaminação do Rio Japarutuba.

As leituras das amostras foram realizadas através da curva de calibração, no entanto, o mais indicado nos trabalhos com níveis de concentração muito baixos é a determinação das concentrações pelo método da adição padrão. Este método, no entanto não foi utilizado por que tecnicamente é inadequado para trabalhos de monitoramento Por exigir um tempo de análise maior.

Este trabalho apresenta as concentrações de cobre e chumbo para sedimentos do estuário do Rio Japarutuba – Sergipe, e utiliza a relação metal – alumínio para avaliação do grau de contaminação do sedimento.

## 1. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Recursos Materiais

#### 2.1.1. Equipamentos e vidrarias

2.1.1.1. Equipamentos: balança analítica, pHmetro, agitador magnético, espectrofotômetro de absorção molecular, potenciômetro com eletrodo seletivo para fluoreto, bomba peristáltica micronal B 332-2.

2.1.1.2. Vidraria: balões volumétricos (50, 100 e 2000 mL), béqueres (100, 200 mL), béqueres de teflon, bureta automática, funil de vidro, pipetas volumétricas, pipetas automáticas, frascos snap.

2.1.1.3. Plásticos: sacos plásticos, frasco de polietileno (100, 500 e 1000 mL), ponteiras. Para descontaminação, o material foi imerso em solução  $\text{HNO}_3$  (p.a.)  $6 \text{ mol L}^{-1}$  por no mínimo 24 horas.

2.1.2. Reagentes : Todos os reagentes utilizados foram de qualidade p.a.

#### 2.1.2.1. Soluções:

- Solução estoque de alumínio ( $10^{-2} \text{ M}$ ) preparada a partir de sulfato de alumínio.
- Solução padrão de alumínio ( $10^{-3} \text{ M}$ ) preparada a partir da solução estoque de alumínio.
- Solução padrão estoque de fluoreto de sódio ( $10^{-2} \text{ M}$ ).
- Solução padrão de fluoreto de sódio ( $10^{-3} \text{ M}$ ) preparada diariamente a partir da solução estoque.
- Solução padrão de chumbo 1000 ppm, preparada a partir do chumbo em ampola.
- Solução padrão de chumbo 100 ppm.
- Solução estoque de ferro: adicionar lentamente 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado a 5 mL de água destilada e dissolver 0,1404 g de sulfato ferroso amoniacal. Adicionar permanganato de potássio 0,1 M gota a gota até persistir uma fraca coloração rósea. Dilua para 100 mL em balão volumétrico com água destilada (cada mL contém 200  $\mu\text{g}$ ).
- Solução de permanganato de potássio (0,1M): dissolva cerca de 3,2 g  $\text{KMnO}_4$  em 1L de água e manter entre 60-70°C por 2 horas e filtrar usando funil de vidro sinterizado.
- Solução padrão de ferro: pipetar 5,00 mL da solução estoque para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. 1,00 mL = 10,0  $\mu\text{g}$  Fé.
- Solução tampão (pH = 4,5): 5,8 mL de ácido acético (100%) + 74,457 g KCl + 800 mL de água destilada. Ajustar o pH para 4,5 com solução KOH ( $5 \text{ mol L}^{-1}$ ).
- Solução de ácido ascórbico 20  $\text{g L}^{-1}$ .
- Solução de ortofenantrolina 1,5  $\text{g L}^{-1}$ .

### 2.2. Metodologia

2.2.1. Seleção dos locais de amostragens: Os locais de coleta do sedimento, foram selecionados de modo representativo de toda área estuarina do Rio Japarutuba. As coletas foram realizadas em áreas afastadas de fontes conhecidas ou potenciais de contaminação de metais.

2.2.2. Amostragens de sedimentos: As amostras de sedimentos foram coletadas em duplicatas, utilizando um amostrador tipo “Core”. E de acordo com a metodologia descrita em Schropp et al. (1990) foi removido 5 cm do topo de cada “Core”, transferindo para um recipiente plástico e estocado em gelo.

#### 2.2.3. Preparação da amostra

2.2.3.1. Água: A água utilizada durante o trabalho no preparo de padrões e soluções foi deionizada.

2.2.3.2. Sedimento: Os sedimentos são levados a secura. Esta etapa tem início quando os sedimentos são transferidos para suas respectivas cápsulas já peneirados e em seguida são cobertos com plásticos (nos quais são feitos orifícios para permitir que os mesmos sejam secados ao ambiente). Depois são triturados e guardados em frasco snap.

#### 2.2.4. Análise do sedimento

2.2.4.1. Preparação do sedimento: O sedimento foi seco por uma hora a 105°C e misturado, antes de se tomar uma alíquota para análise com o objetivo de se conseguir um sedimento o mais homogêneo possível.

- Pesar 0,4 g da amostra;
- transferir para um béquer de teflon;
- adicionar 20 mL HNO<sub>3</sub> concentrado;
- adicionar 10 mL HF;
- aguardar aproximadamente 2 horas;
- elevar a temperatura a 160°C;
- aguardar 3 horas;
- adicionar 6 mL de HClO<sub>4</sub>;
- elevar a temperatura a 200°C;
- evaporar até a secura, o material do béquer num bloco digestor;
- adicionar 1 mL HNO<sub>3</sub> (1 mol L<sup>-1</sup>) ao béquer;
- para dissolver o resíduo;
- transferir para um balão volumétrico de 100 mL;
- aferir com água bidestilada;
- passar na resina SEP-PAK.
- todas as determinações foram acompanhadas pelo certificado (NBS).

2.2.4.2. Determinação dos metais Cu, Pb, Cd: Para análise foi tomado 10 mL da amostra acidificada. As determinações analíticas foram realizadas por Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial, utilizando um Polarógrafo PAR 384, um eletrodo de gota pendente de mercúrio SMDE 303, um eletrodo de Ag/AgCl e como eletrodo auxiliar um fio de platina. Para identificação e cálculo das concentrações, utilizou-se o método de curva de calibração.

##### 2.2.4.2.1. Parâmetros utilizados em todas as determinações:

pH	2,0
Velocidade de agitação	lenta*
Altura de pulso	50 mV
Tempo de eletrodeposição	2 min
Potencial de eletrodeposição	- 0,80 V (Ag/AgCl)
Velocidade de varredura	4 µV/S
Tempo de repouso	30s, 120s
Tamanho da gota	média
Potencial de pico	-0,43/-0,44 V para Pb - 0,17/-0,20 V para Cu

\* Agitador magnético modelo 305 (PAR).

#### 2.2.4.3. Determinações de Al e Fe:

- Retirar 400 µL da amostra;
- transferir para um balão volumétrico de 50 mL;
- adicionar 5 mL da solução de ácido ascórbico 2%;
- adicionar 5 mL da solução tampão acetato pH = 4,5;
- adicionar 5 mL da solução de ortofenantrolina 0,15%;
- adicionar 5 mL da solução padrão de fluoreto  $10^{-3}$  M;
- completar o volume com água deionizada;- medir Al no potenciômetro com eletrodo seletivo de fluoreto e
- medir Fe no espectrofotômetro em 508 nm.

2.2.4.4. Curva para alumínio: Adicionar aos respectivos balões (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 mL) da solução padrão de alumínio  $10^{-3}$  M e proceder como descrito anteriormente para as amostras.

2.2.4.5. Curva para ferro: Transfira os respectivos balões (4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 10,0 mL) da solução padrão de ferro  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  de ferro e proceder como descrito anteriormente para as amostras.

### 2.3. Resultados e Discussão

Para se estudar o mecanismo de mobilização de traços de metais em sedimentos, várias estratégias têm sido empregadas, tais como: extração simples, extração sequencial, troca iônica ou acidificação progressiva (Balley, 1989).

Windom et al. (1989) realizaram a digestão adicionando os ácidos: nítrico, fluorídrico e perclórico. E retornaram com ácido nítrico após completa evaporação em Bequer de teflon. As amostras foram depois analisadas por espectrometria de absorção atômica (AAS). Este estudo foi realizado em sedimentos do estuário e de áreas do litoral marinho no sudeste dos Estados Unidos distante de fontes contaminadoras que foram analisadas para metais traço (Cu, Cr, Fe, Pb, Co, Mn, Ni e Zn).

Estes sedimentos estão submersos por muitos materiais transportados do solo. Muitas substâncias que ocorrem naturalmente, tal como traços de metais e nutrientes podem variar como resultado natural bem como pelas atividades dos homens e assim começa o enriquecimento no litoral e nos sedimentos estuarinos.

Schropp et al. (1990) também utilizaram a digestão fazendo uso dos ácidos nítrico e fluorídrico; e retornaram com ácido nítrico. As amostras foram lidas por espectroscopia de absorção atômica e chama (Al e Zn) e a espectrometria de absorção atômica usando o forno de grafite (Cd, Cr, Cu e Pb).

No presente trabalho a digestão foi feita passando as amostras numa vazão de 1,14 mL/min numa resina SEP – PAK e levadas depois ao polarógrafo para serem analisadas (Pb, Cu ) num tempo de deposição de até 120 s (Pb e Cu); para a determinação do alumínio fez-se uso do potenciômetro com eletrodo de íon seletivo para fluoreto (Al) e o ferro foi determinado por espectrofotometria (Fe). O ferro e o alumínio (tabela I) foram determinados com o objetivo de se apresentar correlação com mais de um elemento, no entanto, devido a fatores citados anteriormente enfatizamos a correlação usando o alumínio como elemento de referência e aplicaremos no futuro o método da normalização.

Os resultados obtidos constam nas tabelas II e III que apresentam as concentrações de Cu e Pb, e as razões Cu/Al e Pb/Al para os sedimentos analisados.

Tabela I. Resultados para ferro e alumínio das áreas estudadas.

Amostras	Al (%)	Fe (%)
2	1,1	0,48
3	6,8	2,2

4	5,4	4,9
5	2,0	1,1
6	4,3	2,6
7	3,5	2,8
8	2,2	0,94
9	2,4	1,4
10	1,9	0,77
11	1,9	0,75
12	2,0	0,75

1 a 6 – área não urbanizada ou industrializada  
7 a 12 – área receptora de efluentes

Tabela II. Concentrações de chumbo e cobre em sedimentos do rio Japaratuba – região distante de fontes de poluição (região natural)

Estações	Pb	Cu	Pb/Al	Cu/Al
01	1,3 ± 0,2	0,35 ± 0,05	0,95	0,25
02	1,1 ± 0,1	0,29 ± 0,12	1,0	0,26
03	1,7 ± 0,3	0,49 ± 0,10	0,85	0,24
04	1,5 ± 0,4	1,0 ± 0,10	0,35	0,24

( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) média de três determinações  $\pm$  desvio padrão

Tabela III. Concentrações de chumbo e cobre em sedimentos do rio Japaratuba – região situada na área de influência dos despejos.

Estações	Pb	Cu	Pb/Al	Cu/Al
05	2,6 ± 0,3	2,6 ± 0,3	0,73	0,73
06	1,6 ± 0,1	0,76 ± 0,10	0,74	0,34
07	1,8 ± 0,4	0,70 ± 0,07	0,76	0,29
08	1,4 ± 0,3	0,38 ± 0,05	0,73	0,20
09	1,5 ± 0,3	0,32 ± 0,07	0,77	0,17
10	1,7 ± 0,1	0,36 ± 0,08	0,83	0,18

---

( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) média de três determinações  $\pm$  desvio padrão

---

Muitos trabalhos têm usado várias aproximações geoquímicas onde a variabilidade de traços de metal natural é normalizado pela concentração de outros elementos. Tal normalização tem incluído ferro (Trefey e Presley, 1976), Sc e Cs (Ackermann et al., 1983) base de aproximação geoquímica, entretanto, tem-se usado o alumínio para a normalização de concentrações de metal traço visto que ele é:

- o segundo metal mais abundante na crosta terrestre;
- a proporção de metal com alumínio é relativamente constante na crosta (Turekian e Wedepohl, 1961);
- concentração de alumínio não é significativamente afetada pelo alumínio de origem antropogênica.

Schropp et al. (1990), descreve um método de normalização das concentrações de metal, usando alumínio como elemento de referência, levando em consideração a variabilidade natural dos metais e aplicou em sedimentos numa extensa área geográfica (regiões estuarinas da Flórida). O método baseia-se numa análise estatística através da informação de uma disposição ampla com dados que nos ofereça uma noção das concentrações de metais em sedimentos estuarinos não contaminados, para que se possa através de comparação distinguir o efeito antropogênico do natural.

### 3. CONCLUSÃO

Neste trabalho a aproximação estatística usada para interpretação das concentrações nos sedimentos é semelhante a utilizada por (Schropp et al., 1990). Onde se calcula a regressão linear entre o metal e o alumínio a um intervalo de confiança de 95% para avaliar as concentrações dos metais nos sedimentos.

Para que se possa fazer uma avaliação estatística confiável é necessário que se colete um grande número de amostra principalmente de área não contaminada para que sirva de base na correlação. As amostras serão consideradas contaminadas se estiverem fora do intervalo de confiança de amostras de áreas não contaminadas.

A relação metal-alumínio em sedimentos estuarinos natural pode ser descrito por uma simples equação de regressão linear onde se prediz o intervalo de confiança de 95% (Schropp et al., 1990). Podendo ser usado em trabalhos de monitoramento de sedimentos estuarinos quando enriquecido com metais, dependendo de onde se encontra plotado em relação a concentração de alumínio na regressão linear e no intervalo de confiança. Se o ponto estiver abaixo do intervalo previsto, a concentração do metal no sedimento se encontra dentro da faixa natural esperada. Para uma estação em que as concentrações de metais exceda 95% do intervalo, os sedimentos são considerados enriquecidos. Um enriquecimento encontrado, nem sempre é de origem antropogênica. Outras possíveis reações com o metal podem ultrapassar o intervalo.

Um método microanalítico para sedimentos está sendo proposto e o sedimento certificado do NBS (National Bureau of Standards) foi usado para comparar a exatidão e precisão do método. As análises que desviaram mais do que 10% do valor do certificado para o padrão foram repetidas.

As concentrações de chumbo e cobre encontrados na região não urbanizadas ou industrializadas estão na faixa de Pb ( $1,1 - 1,7 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Cu ( $0,29 - 1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ) respectivamente, com relação a área receptora foram encontradas Pb ( $1,4 - 2,6 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Cu ( $0,32 - 2,6 \mu\text{g g}^{-1}$ ). O Cd praticamente não apareceu nas amostras. O elemento de referência, o alumínio, nas duas áreas amostradas encontra-se na faixa de 1,1 - 6,8%, enquanto o ferro encontra-se na faixa de 0,48 - 4,9% regularmente distribuídos, ao longo do estuário. As relações Pb/Al são maiores para os sedimentos da área natural, sugerindo que ainda não existe contaminação com chumbo.

Os sedimentos das estações 5, 6 e 7 apresentaram uma razão Cu/Al superior à média do valor natural (0,25). O que nos faz concluir que estas estações estão contaminadas com cobre.

### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ackermann, F.; Berzmann, M.; Schleichert, U. Environ. Technol. Lett., 4: P. 317-328, 1983.

Balley, G. E. **Trace element speciation: analytical methods and problems** – CRC. Pres Boce Raton, Flórida, 1989.



Balls, P. W. **"The partition of trace metals between dissolved particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies"**. Netherl. J. Sea Research, V. 23(1). P. 7-14, 1989.

De Groot, A. J.; Salomons, W. and Allersma, E. **"Processes affecting heavy metals in estuarine sediments"**, in J. D. Burton and P. S. Liss (eds), Estuarine Chemistry Academic Press, New York. p. 131-157. 1976.

Jickells, T. D. and Knap, A. H. **"The distributions and geochemistry of some trace metals in the Bermuda coastal environment. Estuarine"**, Coastal and Shelf Science, v. 18, p. 245-262, 1984.

Klinkhammer, G. P. and Bender, M. L. **"Trace metal distributions in the Hudson River estuary, Estuarine"**, Coastal and Shelf Science, v. 12, p. 629-643, 1981.

Martin, J. M. & Meybeck, M. **"Elemental mass-balance of material carried by major world rivers"**, Mar. Chem., v. 1, p. 173-206, 1979.

Milliam, J. D. & Meade, R. M. **"World-wide delivery of river sediment to the oceans"**, J Geol. V. 91(1), p. 1-21, 1983.

Santos, A. F.; Andrade, J. A. **Geografia de Sergipe** – Secretaria de Educação e Cultura, UFS, 1986.

Salomons, W.; Forstner, U. **"Metals in the hydrocycle Springer"**, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1984.

Schropp, S. J.; Lewis, G. F.; Windom, H. L.; Ryan, J. D.; Calder, F. D.; Burney, L. C., Estuaries, v. 13(3), p. 227-235, 1990.

Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. **"Distribution of the elements in some major units of the earth's crust"**. Geological society of America Bulletin, v. 72, p. 175-192, 1961.

Trefrey, J. H.; Sadoughi, M.; Sullivan, M. D.; Steward, J. S.; Barber, S. **"Trace metals in the Indian River Lagoon, Florida: The Cooper Story"**. Florida Scientist, v. 3, p. 415-427, 1983.

Trefrey, J. H.; Presely, B. J. In Marina Pollutant Transfer, Heath e Co Lexington, MA. 39. 1976

Watling, R. J. and Watling, H. R. **"Metal surveys in south African estuaries. IV. Keurboonu and Bietou Rivers (Plettenberg Lagoon)"**. Water S.A, V. 8, P. 114-119, 1982.

Windom, H. L.; Schropp, S. J.; Calder, F. D.; Ryan, J. D.; Smith, R. G.; Burney, L. C. Jr.; Lewis, F. G. AND Rawlinson, C. H. **"Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States"**. Environmental Science and Technology, v. 23, p. 314-320, 1989.