

QUALIDADE DE SEDIMENTOS – UM ESTUDO DE CASO NA REGIÃO DE CONFLUÊNCIA DOS RIOS PIRANHAS E SERIDÓ NO RIO GRANDE DO NORTE

M. T. O. Cavalcanti Nt.(1), M. S. S. Farias(2), J. Dantas Neto(3) e J. M. M. Cavalcanti(4)
Programa DINTER (IFRN/UFCG), 2, 3PPGRN/UFCG, 4UFRN
mario.tavares@ifrn.edu.br - sally_farias@yahoo.com.br 2- dantasneto@pq.cnpq.br 3

Artigo submetido em setembro/2012 e aceito em outubro/2012

RESUMO

Neste trabalho se discute as definições de Sedimento de Fundo (SF) e Sedimento Ativo de Corrente (SAC) na perspectiva de aplicação dos parâmetros nacionais e internacionais definidores da qualidade dos sedimentos. Um estudo de caso concernente à coleta de 432 amostras SAC e análise dos metais As, Cd, Cr, Cu, Ni e

Zn, na região de confluência dos Rios Piranhas e Seridó, no Rio Grande do Norte, revelou que, na exceção do zinco, todos os demais estão presentes em concentrações superiores àquelas indicadas pela Resolução do CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004.

PALAVRAS-CHAVES: Sedimento Ativo de Corrente, Sedimento de Fundo, Parâmetro de Qualidade de Sedimento.

QUALITY OF SEDIMENTS – A CASE STUDY IN THE REGION OF CONFLUENCY OF PIRANHAS AND SERIDO RIVERS IN THE RIO GRANDE DO NORTE STATE**ABSTRACT**

In this work, the definitions of Bottom Sediment and Active Sediment Stream are discussed in the perspective of application of the national and international parameters which are definers of the quality of the sediment. A case study that concerns the collect and analysis of the As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn metals in 432 samples

of Active Sediment Stream, in the region of confluence of the Piranhas and Seridó rivers, located in the Rio Grande do Norte state, revealed that, with exception of zinc, all the other metals are present in the concentrations that are higher than the ones indicated by the CONAMA Resolution number 344, of March 25th of 2004.

KEYWORDS: Bottom Sediment, Active Sediment Stream, Sediment Quality Guidelines.

QUALIDADE DE SEDIMENTOS – UM ESTUDO DE CASO NA REGIÃO DE CONFLUÊNCIA DOS RIOS PIRANHAS E SERIDÓ NO RIO GRANDE DO NORTE

INTRODUÇÃO

As Diretrizes para Avaliação da Qualidade de Sedimentos (Sediment Quality Guidelines - SQG) são controversas (Simpson *et. al.*, 2005), pois são vários os critérios, definições e abordagens adotadas, com os consequentes problemas de aplicabilidade. Duas definições se confrontam: Sedimento de Fundo (SF), para o qual se identificam várias normas a nível nacional e internacional, e Sedimento Ativo de Corrente (SAC), para o qual não se reconhece nenhuma proposição de parâmetros de qualidade.

Este trabalho se propõe a discutir o tema, revisando o que determina a legislação brasileira e algumas internacionais e apresentar os resultados de uma campanha de coleta de SAC realizada na região de confluência dos Rios Piranhas e Seridó e compará-las com aquelas diretrizes para SF com as ponderações pertinentes.

DIRETRIZES DE QUALIDADE DE SF

Mc Donald *et. al.* (2000) e Mc Donald *et. al.* (2003) afirmam que os SQG's utilizados nos EUA foram desenvolvidos segundo uma variedade de abordagens as quais dependem:

- a) dos receptores considerados (por ex: organismos que habitam sedimentos, vida selvagem ou saúde humana);
- b) do grau de proteção a ser proporcionada;
- c) da área geográfica para a qual se destinam os valores a serem aplicados (local, regional ou nacional);
- d) das utilizações previstas (por exemplo: ferramentas de triagem, objetivos de remediação, identificação de amostras tóxicas e não tóxicas, avaliação da bioacumulação);

Cada abordagem tem certas vantagens e limitações (Bay *et. al.*, 2007, Ritter *et. al.*, 2011) que influenciam no processo de aplicação da Avaliação da Qualidade de Sedimento. São reconhecidas, pelo menos, oito abordagens, cada uma considerando um ou outro enfoque diferente (ver Quadro 1). Grosso modo as oito distintas abordagens de natureza teórica e empírica para SQG são as seguintes:

- i) Abordagem na Triagem do Nível de Concentração (SLCA - **S**creening **L**evel **C**oncentration **A**pproach);
- ii) Abordagem na Faixa de Efeitos (ERA - **E**ffects **R**ange **A**pproach);
- iii) Abordagem nos Efeitos de Nível (ELA - **E**ffects **L**evel **A**pproach);

- iv) Abordagem no Limiar de Efeitos Aparente (AETA - **Apparent Effects Threshold Approach**);
- v) Abordagem no Particionamento de Equilíbrio (EqPA - **Equilibrium Partitioning Approach**);
- vi) Abordagem na Modelagem de Regressão Logística (LRMA - **Logistic Regression Modeling Approach**);
- vii) Abordagem Baseada no Consenso (CA - **Consensus Approach**) e,
- viii) Abordagem no Resíduo de Tecido (TRA - **Tissue Residue Approach**).

Sendo possíveis algumas combinações entre duas ou mais das diferentes abordagens supra-apresentadas. Crane *et al.* 2000, posteriormente modificado por MacDonald *et. al* 2000, por MacDonald *et. al.* (2003) e Crane (2003) apresentaram um quadro com os principais pontos fortes e limitações das diferentes abordagens (Quadro 1) as quais reproduzimos com modificações a seguir:

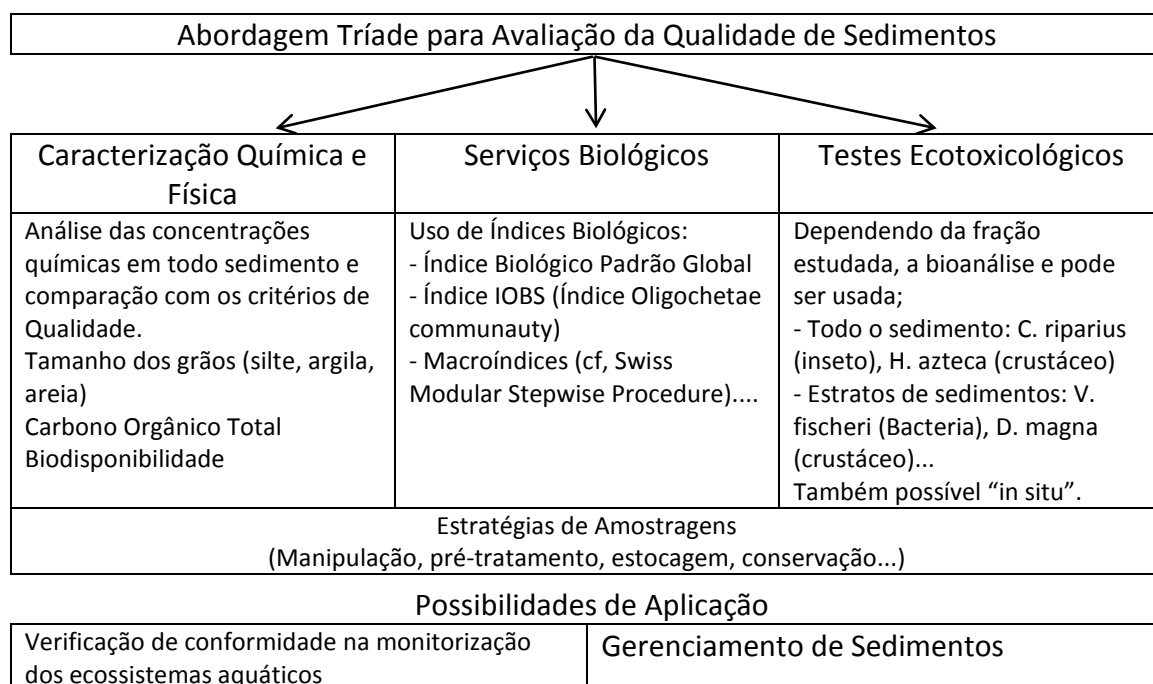
QUADRO 1: RESUMO DOS PONTOS FORTES E LIMITAÇÕES DAS ABORDAGENS EXISTENTES PARA AS DIRETRIZES DE AVALIAÇÃO DA QUALIDADE NUMÉRICA DE SEDIMENTOS (ADAPTADO DE MACDONALD *et. al.* 2003):

| TIPO DE ABORDAGEM | PONTOS FORTES | LIMITAÇÕES |
|--|---|---|
| SLCA - Screening Level Concentration Approach - Baseia-se na concentração total de metais em sedimentos e nos dados de correspondentes da composição da comunidade bentônica para um local específico de amostragem. | <ul style="list-style-type: none"> - Baseado em dados do Efeito Biológico; - Dados suficientes para derivar SQGs estão geralmente disponíveis para muitos produtos químicos; - Indicado para todas as classes de produtos químicos e a maioria dos tipos de sedimentos; - Considera os efeitos de misturas de contaminantes; | <ul style="list-style-type: none"> - Não é possível estabelecer relações de cause e efeito; - É necessário combinar um banco de dados grande de química de sedimentos e dados bentônicos; - Raramente os dados de química e bentônicos são estritamente correspondentes (ou seja, gerados a partir de desdobramentos de uma amostra de sedimento homogeneizado). - A biodisponibilidade não é considerada |
| ERA - Effects Range Approach (Abordagem da Faixa de Efeitos) | <ul style="list-style-type: none"> - Baseado em dados do Efeito Biológico; - São considerados muitos tipos de dados do efeito biológico; - Indicado para todas as classes de produtos químicos e a maioria dos tipos de sedimentos; - Fornece evidências baseada no peso; - Fornece resumos de dados para avaliar a qualidade dos sedimentos; - Considera os efeitos das misturas de contaminantes. | <ul style="list-style-type: none"> - É necessário um grande banco de dados para combinar informações dos dados químicos dos sedimentos e os efeitos biológicos (Large database of matching sediment chemistry and biological effects data is required.) - Não é possível estabelecer relações de cause e efeito; - A biodisponibilidade não é considerada - Não considera o potencial de bioacumulação. |
| ELA - Effects Level Approach (Abordagem no Efeito do nível) | <ul style="list-style-type: none"> - Baseado em dados do Efeito Biológico; - São considerados muitos tipos de dados do efeito biológico; | <ul style="list-style-type: none"> - É necessário um grande banco de dados para combinar informações dos dados químicos dos sedimentos e os efeitos biológicos (Large |

| | | |
|---|--|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> - Indicado para todas as classes de produtos químicos e a maioria dos tipos de sedimentos; - Fornece evidências baseada no peso; - Fornece resumos de dados para avaliar a qualidade dos sedimentos; - Contas para os efeitos das misturas de contaminantes. | <p>database of matching sediment chemistry and biological effects data is required.)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Não é possível estabelecer relações de cause e efeito; - A biodisponibilidade não é considerada - Não considera o potencial de bioacumulação. |
| AETA - Apparent Effects Threshold Approach (Abordagem do Limiar de Efeitos Aparente) | <ul style="list-style-type: none"> - Baseado em dados do Efeito Biológico; - Diversos tipos de efeitos biológicos são considerados; - Considera os efeitos de estrutura da comunidade bentônica de invertebrados; - Indicado para todas as classes de produtos químicos e a maioria dos tipos de sedimentos; - Contas para os efeitos das misturas de contaminantes. | <ul style="list-style-type: none"> - Extenso Banco de dados de lugar específico é necessário; - Não é possível estabelecer relações de cause e efeito; - Risco de sub-proteção de recursos. - A biodisponibilidade não é considerada - Não considera o potencial de bioacumulação. |
| EPA - Equilibrium Partitioning Approach (Abordagem no Particionamento de Equilíbrio) | <ul style="list-style-type: none"> - Baseado nos efeitos biológicos; - Adequado para muitas classes de produtos químicos e a maioria dos tipos de sedimentos; - Biodisponibilidade é considerada; - Suporta avaliações de causa e efeito | <ul style="list-style-type: none"> - Critérios de qualidade da água não estão disponíveis para determinados casos; - Sedimentos “<i>in situ</i>” raramente estão em equilíbrio; - São necessárias validações de campo; - Diretrizes para único elemento químico não conta para os efeitos de misturas de cotaminantes; - Riscos de sub-proteção de recursos; - Não considera o potencial de bioacumulação. |
| LRMA - Logistic Regression Modelling Approach (Abordagem na Modelagem de Regressão Logística) | <ul style="list-style-type: none"> - Baseado nos resultados de testes de toxicidade nos sedimentos - Adequado para muitas classes de produtos químicos e a maioria dos tipos de sedimentos; - Fornece as Diretrizes de Qualidade de Sedimentos (SQC) que estão associadas com uma probabilidade específica observando a toxicidade do sedimento; - Fornece SQC são espécies de uma específica especie final; - Fatores que influenciam a biodisponibilidade podem ser considerados; - SQGs podem ser derivadas, que correspondem aos objetivos | <ul style="list-style-type: none"> - É necessária uma grande base de dados comparando os elementos químicos dos sedimentos e os efeitos biológicos; - Dados disponíveis são insuficientes para a maioria dos receptores de água doce; - Não é possível estabelecer relações de causa e efeito; - Biodisponibilidade não é considerada; - Não considera o potencial de bioacumulação; |

| | | |
|---|---|--|
| | específicos de gestão (por exemplo: 20% de probabilidade de observação de sedimento tóxico); | |
| CA - Consensus-Based Sediment Quality Guidelines Approach (Abordagem Baseada no Consenso) | <ul style="list-style-type: none"> - Favorece uma síntese unificando as Diretrizes de Qualidade dos Sedimentos existentes; - Reflete causa ao invés dos efeitos correlatos; - Considera os efeitos da mistura de contaminantes nos sedimentos; - Capacidade preditiva em sedimentos de água doce tem sido demonstrada (Predictive ability in freshwater sediments has been demonstrated); | <ul style="list-style-type: none"> - Biodisponibilidade não é considerada; - Não considera o potencial de bioacumulação; |
| TRA - Tissue Residue Approach (Abordagem no Resíduo de Tecido) | <ul style="list-style-type: none"> - Bioacumulação é considerada; - Um protocolo para a derivação de diretrizes de resíduos de tecido está disponível. - SQGs numéricos podem ser derivadas se factores de acumulação biota-sedimento estão disponíveis. | <ul style="list-style-type: none"> - Diretrizes de resíduos de tecidos para a vida selvagem ainda não estão disponíveis para a maioria dos elementos químicos. - A vida selvagem pode ser exposta aos contaminantes a partir de locais múltiplos |

Uma abordagem holística para a avaliação da qualidade de sedimentos da Suíça e as possibilidades associadas de aplicações foi proposta por FLÜCK *et. al.* (2010), sintetizada na figura 1 abaixo:



Parcialmente compilado de FLÜCK *et. al.* (2010)

Figura 1: Abordagem Holística para avaliação da qualidade de sedimentos da Suíça.

MacDonald *et. al.* (2000) apresentaram valores de referência para a qualidade de sedimentos visando à proteção de organismos que residem em sedimentos do Estado da Florida (USA), indicando aqueles teores cuja concentração situa-se no limiar entre os valores que não causam danos aos organismos residentes em sedimentos (TEC – Threshold Effect Concentration) e os que causam provável efeito negativo (PEC - Probable Effect Concentrations) nos organismos que vivem nos sedimentos daquele Estado norte-americano. Mais tarde, o Wisconsin Department of Natural Resources (2003), baseado em MacDonald *et. al.* (2000) e Mc Donald *et. al.* 2003, apresentaram quatro níveis de referência para a qualidade de sedimentos, do qual destacamos os teores de metais, também utilizado pela USEPA (2010). Para tanto aquele departamento sugeriu um parâmetro intermediário (MEC – Midpoint Effect Concentration) igual a media aritmética de TEC e PEC que reproduzimos na Tabela 1.

TABELA 1: Valores de Metais Recomendados como Referência de Qualidade de Sedimentos pelo Wisconsin Department of Natural Resources (2003).

| Metal | mg/Kg dry wt. (peso seco) | | | | | | | Fonte |
|-----------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|------------------|------------------------------|
| | Nível 1 ≤ TEC | TEC | Nível 2 > TEC ≤ MEC | MEC | Nível 3 > MEC ≤ PEC | PEC | Nível 4 > PEC | |
| Antimônio | ≤ | 2 | > ≤ | 13,5 | > ≤ | 25 | > | NOAA (1991) |
| Arsênio | ≤ | 9,8 | > ≤ | 21,4 | > ≤ | 33 | > | CBSQG (2000) |
| Cadmio | ≤ | 0,99 | > ≤ | 3,0 | > ≤ | 5,0 | > | CBSQG (2000) |
| Cromo | ≤ | 43 | > ≤ | 76,5 | > ≤ | 110 | > | CBSQG (2000) |
| Cobre | ≤ | 32 | > ≤ | 91 | > ≤ | 150 | > | CBSQG (2000) |
| Ferro | ≤ | 20.000 | > ≤ | 30.000 | > ≤ | 40.000 | > | Ontario (1993) |
| Chumbo | ≤ | 36 | > ≤ | 83 | > ≤ | 130 | > | CBSQG (2000) |
| Manganês | ≤ | 460 | > ≤ | 780 | > ≤ | 1.100 | > | Ontario (1993) |
| Mercúrio | ≤ | 0,18 | > ≤ | 0,64 | > ≤ | 1,1 | > | CBSQG (2000) |
| Níquel | ≤ | 23 | > ≤ | 36 | > ≤ | 49 | > | CBSQG (2000) |
| Prata | ≤ | 1,6 | > ≤ | 1,9 | > ≤ | 2,2 | > | McDonald e MacFarlane (1999) |
| Zinco | ≤ | 120 | > ≤ | 290 | > ≤ | 460 | > | CBSQG (2000) |

TEC – Threshold Effect Concentration
 PEC - Probable Effect Concentrations)

A Resolução do CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, dentre os quais os teores limites de alguns metais presentes nos sedimentos de água doce e salgada (ver tabela 2), tomando por base os limites estabelecidos pelo “Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME, 2002) para arsênio, metais pesados e compostos orgânicos visando à proteção da vida aquática o qual foi construído a partir de MacDonald *et. al.* (2000) e Mc Donald *et. al.* (2003).

Esses mesmos valores de referência foram adotados pela Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004 (ver tabela 2) que estabelece os limites de teor de alguns metais para a avaliação da qualidade dos materiais a serem dragados em sedimentos de água doce e salina/salobra. Na tabela 2 os valores de TEL correspondem, respectivamente, aos níveis 1 e 3 e os de PEL aos níveis 2 e 4.

TABELA 2: NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO – VALORES DE REFERÊNCIA PARA METAIS

| Poluentes | | Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade de material seco) | | | |
|----------------------------------|---------------|---|--------------------|---------------------|-------------------|
| | | Água Doce | | Água salina/salobra | |
| | | Nível 1 | Nível 2 | Nível 3 | Nível 4 |
| Metais pesados e arsênio (mg/kg) | Arsênio (As) | 5,9 ¹ | 17 ¹ | 8,2 ² | 70 ² |
| | Cádmio (Cd) | 0,6 ¹ | 3,5 ¹ | 1,2 ² | 9,6 ² |
| | Chumbo (Pb) | 35 ¹ | 91,3 ¹ | 46,7 ² | 218 ² |
| | Cobre (Cu) | 35,7 ¹ | 197 ¹ | 34 ² | 270 ² |
| | Cromo (Cr) | 37,3 ¹ | 90 ¹ | 81 ² | 370 ² |
| | Mercúrio (Hg) | 0,17 ¹ | 0,486 ¹ | 0,15 ² | 0,71 ² |
| | Níquel (Ni) | 18 ³ | 35,9 ³ | 20,9 ² | 51,6 ² |
| | Zinco (Zn) | 123 ¹ | 315 ¹ | 150 ² | 410 ² |

Compilado da Resolução do CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004.

SAC x SF

Um aspecto fundamental, que tem sido negligenciado pela maioria das abordagens, reside nas definições e classificações de Sedimentos. A maioria das Diretrizes para Avaliação da Qualidade de Sedimentos (SQG – Sediment Quality Guidelines) enfocam os denominados Sedimentos de Fundo (SF), os quais, via de regra, englobam a porção dendrítica (areia, silte, argila), incluindo a parte ativa de corrente, os organismos bentônicos, enfim, todo o material de origem geogênica, biogênica e antropogênica que compõem o assoalho dos corpos d’água (rio, lagoa, oceano, açude etc.). Na maioria das abordagens de SQG’s são realizadas análises em amostras que são, na realidade, uma mistura das porções geogênicas, biogênicas e antropogênicas que compõem as amostras dos SF’s. Na análise dos resultados de laboratório dessas amostras o poder de bioacumulação de determinados metais pelas plantas e animais

que compõem o SF tem sido negligenciado, implicando que essas informações podem refletir apenas efeitos pontuais, se prestando basicamente para verificar a presença de contaminantes em determinadas partes do fundo do corpo d'água objeto de estudo.

Quando o material coletado é exclusivamente o Sedimento Ativo de Corrente (SAC), como é o caso deste trabalho, se tem por objetivo identificar a fonte dos metais (e demais elementos químicos) e, assim, delimitar corpos hospedeiros de mineralizações ou áreas de emissão de poluentes que alimentam a bacia de captação. Vistos de outra maneira se prestam também para verificar a extensão da dispersão de metais em uma Bacia de Drenagem. As amostras de SAC são coletadas exclusivamente no leito de drenagem ativo, ou seja, naquela porção onde os sedimentos estão sendo constantemente transportados, daí serem chamados de Ativos. As amostras SAC são constituídas predominantemente de partículas e agregados minerais que são produzidas numa determinada área chamada de bacia de captação, situada a montante do local de coleta (estação de amostragem). O efeito da bioacumulação no aumento do teor de alguns metais não é considerado nas amostras SAC, pois esta porção foi eliminada quando da coleta, conforme tradicionalmente é recomendado pelos geoquímicos (ver Lins 2003). Esta eliminação é justificada uma vez que o objetivo precípuo deste tipo de amostragem é verificar a fonte de metais que se dispersaram na rede de drenagem.

As diferenças entre SAC e SF são sutis e a avaliação dos resultados têm implicações distintas em alguns aspectos e similares em outros. Os valores constantes na Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004 (Tabela 2), referem-se ao conteúdo químico em Sedimentos de Fundo (SF), desconsiderando a bioacumulação e a biodisponibilidade. Portanto, os teores apresentados podem estar acrescidos em relação àqueles coletados em SAC em função da bioacumulação.

ESTUDO DE CASO NA REGIÃO DE CONFLUÊNCIA DOS RIOS PIRANHAS E SERIDÓ

Foram coletadas 432 amostras de SAC na região de confluência dos Rios Piranhas e Seridó, no Estado do Rio Grande do Norte, nordeste do Brasil, onde se constatou teores de As, Cd, Pb, Cu, Cr e Ni acima daqueles níveis recomendados pelas normas brasileiras para a qualidade dos sedimentos a serem dragados, ou seja, os SF's.

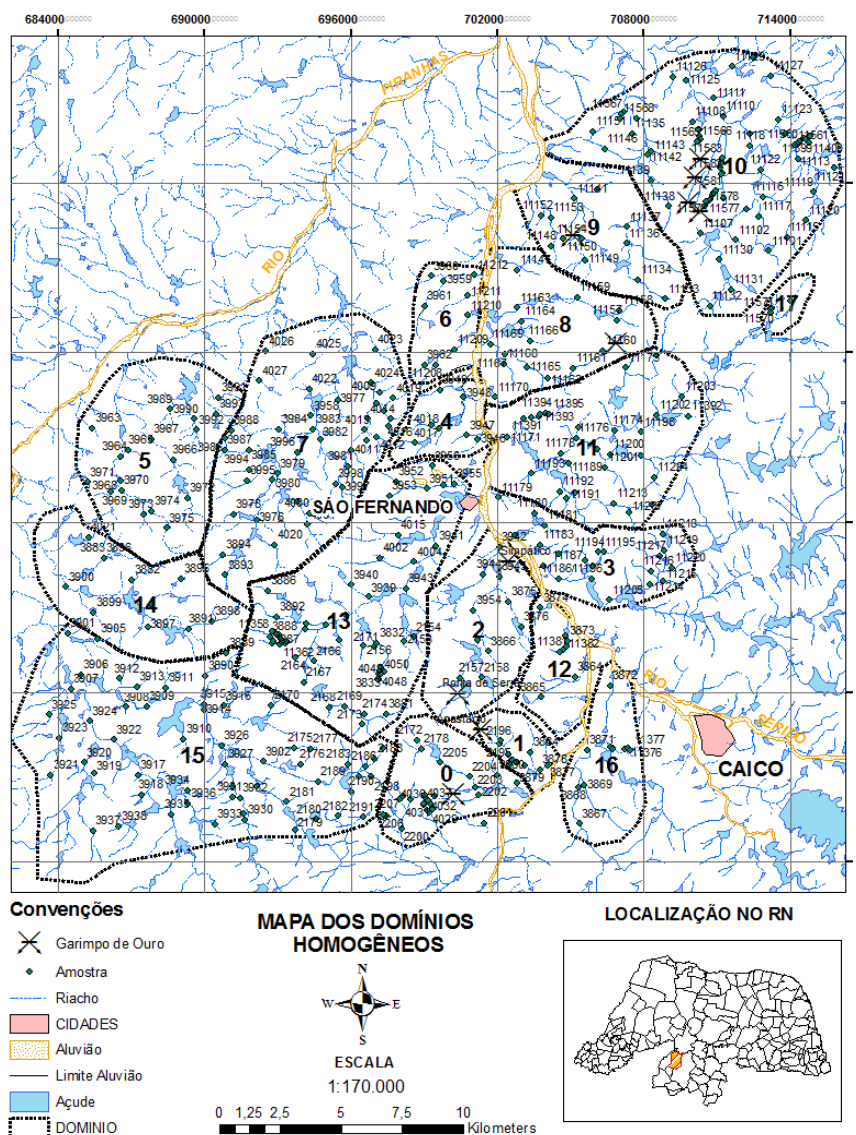


Figura 2: Mapa dos Domínios homogêneos

Conforme já mencionado, essa comparação é, a priori, descabida devido as diferenças entre esses materiais. Todavia, por ausência de outros parâmetros, se utilizou deste da Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, por ser o SF aquele que mais se assemelha aos SAC.

Os dados coletados foram divididos em 18 domínios homogêneos, conforme demonstrado na figura 2, uma vez que o conjunto de teores de cada um dos elementos aqui apresentados revelou uma distribuição multimodal por refletirem diferentes fontes de contaminação (confirmada pela análise do fluxo direcional da rede de drenagem, altimetria, imagens de satélite CBERS, imagem SRTM referência SB-24-Z-B e interpretação tridimensional do modelo digital do terreno).

Nesses 18 Domínios convém destacar que o Cádmió só esta presente acima do limite inferior de detecção no Domínio 13, a prata nos domínios 10 e 12 e o arsênio nos domínios 2, 3, 4, 7, 8, 11, 13 e 15. O chumbo nos domínios 13, 14, 15, 16 e 17 (ver Tabela 3).

TABELA 3: MÉDIA DE TEOR DE ALGUNS ELEMENTOS POR DOMÍNIO

| | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | S | W | Zn |
|------------|-----|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| Domínio 0 | 0 | 0 | 3,9 | 8,3 | 5,4 | 1,2 | 12,7 | 12,7 | 1,53 | 21,1 | 21,1 |
| Domínio 1 | 0 | 0 | 4,6 | 8,6 | 3,6 | 1,1 | 6,9 | 7,0 | 0 | 14,7 | 14,6 |
| Domínio 2 | 1,9 | 0 | 5,3 | 15,5 | 6,3 | 1,2 | 11,0 | 11,1 | 2,4 | 23,9 | 23,9 |
| Domínio 3 | 1,5 | 0 | 8,4 | 28,0 | 5,6 | 1,1 | 12,6 | 12,8 | 1,8 | 18,9 | 18,8 |
| Domínio 4 | 1,8 | 0 | 9,8 | 40,1 | 5,1 | 1,5 | 11,3 | 11,3 | 1,7 | 26,1 | 26,1 |
| Domínio 5 | 0 | 0 | 10,2 | 31,3 | 4,5 | 1,4 | 5,5 | 5,5 | 1,6 | 27,5 | 27,5 |
| Domínio 6 | 0 | 0 | 10,3 | 23,1 | 3,2 | 1,2 | 7,2 | 7,4 | 1,4 | 28,1 | 28,1 |
| Domínio 7 | 2,5 | 0 | 9,1 | 33,3 | 5,9 | 1,3 | 5,8 | 5,9 | 1,6 | 23,6 | 23,6 |
| Domínio 8 | 1,3 | 0 | 8,5 | 30,8 | 9,1 | 1,4 | 16,3 | 16,3 | 1,8 | 21,8 | 21,8 |
| Domínio 9 | 0 | 0 | 5,4 | 30,3 | 7,2 | 1,6 | 4,5 | 4,7 | 2,5 | 29,1 | 29,1 |
| Domínio 10 | 0 | 0 | 8,1 | 34,8 | 9,8 | 1,7 | 8,4 | 8,5 | 2,3 | 31,7 | 31,6 |
| Domínio 11 | 1,3 | 0 | 7,9 | 24,5 | 5,9 | 1,2 | 14,1 | 14,1 | 1,3 | 18,4 | 18,4 |
| Domínio 12 | 0 | 0 | 7,8 | 17,7 | 8,4 | 1,4 | 8,2 | 8,3 | 1,7 | 25,2 | 25,2 |
| Domínio 13 | 0,6 | 0,02 | 10,1 | 39,2 | 16,1 | 2,0 | 16,2 | 0 | 4,4 | 31,5 | 25,5 |
| Domínio 14 | 0 | 0 | 4,1 | 19,4 | 1,2 | 1,2 | 7,4 | 0 | 0,7 | 23,4 | 23,4 |
| Domínio 15 | 0,4 | 0 | 6,0 | 18,3 | 6,5 | 1,5 | 13,0 | 0 | 2,7 | 29,2 | 29,1 |
| Domínio 16 | 0 | 0 | 5,7 | 18,2 | 7,7 | 1,2 | 3,5 | 0 | 0,6 | 15,0 | 14,9 |
| Domínio 17 | 0 | 0 | 4,8 | 20,8 | 5,1 | 1,4 | 5,0 | 0 | 0 | 25,0 | 25,0 |

Merecedora de destaque é a Correlação fortemente positiva entre o W e Zn em todos os domínios, como pode ser observado, ainda que parcialmente, pelas médias aritméticas de teores de alguns elementos listadas por domínio na tabela 3. Todavia, esses elementos não foram considerados neste trabalho por não constarem naquela Resolução do CONAMA. Uma forte correlação também pode ser observada entre o Chumbo e o Níquel do domínio 0 ao domínio 12, uma vez que nos demais domínios o Pb está ausente ou abaixo do limite de detecção. Essas fortes correlações sugerem uma associação geoquímica entre esses elementos e que cada domínio se constitui numa fonte única de suprimento de metais para a bacia de captação.

COMPARAÇÃO COM OS VALORES DE REFERÊNCIA

A verificação da qualidade dos sedimentos da região foi realizada através da comparação com os valores de referência determinados pela Resolução CONAMA nº 344, de 25 de Março de 2004 e ilustrado abaixo no gráfico da figura 3. Os traços coloridos contínuos e mais grossos referem-se à média dos teores dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. As linhas alternadas, tracejadas e pontilhadas, referem-se aos valores de referência dos metais para água doce, acrescido dos números 1 e 2 referentes aos níveis 1 e 2 (quando os teores situam-se na escala do gráfico), conforme estabelecido naquela resolução do CONAMA. O zinco não está incluído, pois o valor mínimo de referência, 123mg/Kg, situa-se fora dos valores abrangidos pelo gráfico, denotando que nenhum elemento teve teor médio que atingisse tais valores. O Cr, Cu e Pb estão representados no gráfico apenas com respeito ao nível 1, pois os valores relativos ao nível 2 fogem da escala do gráfico.

Grosso modo todas as médias dos elementos estão abaixo dos valores de referências, exceto o cromo nos domínios 4 e 13.

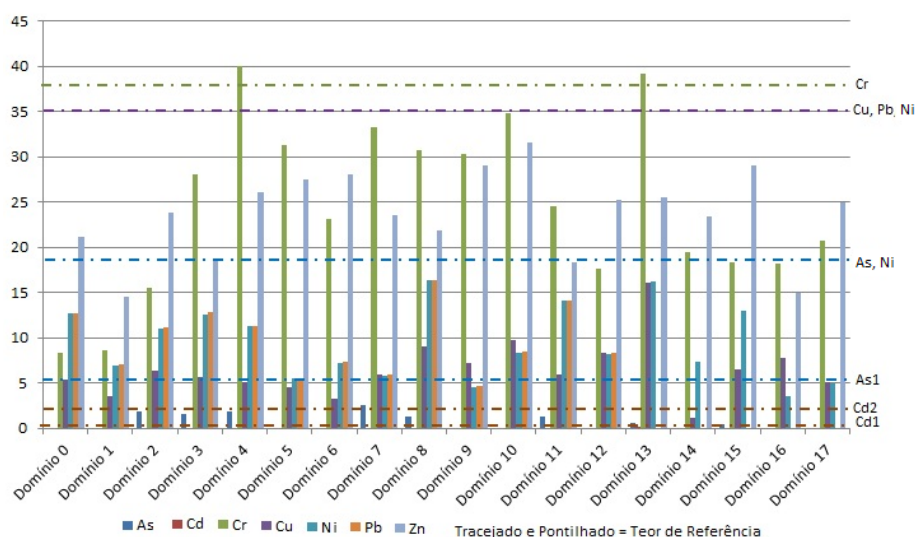


Figura 3: Comparativo entre os teores médios por domínios e os valores de referência propostos pela Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004.

Na figura 4 é possível compararmos, em gráfico, os valores de teores máximos e os teores acima da média aritmética mais um desvio padrão ($X + \sigma$) com os valores de referência em cada um dos 18 domínios. Ressalta-se que os teores máximos e $X + \sigma$ de cromo são mais elevados que os de referência do nível 1 em quase todos os domínios e são maiores que o nível 2 nos domínios 5, 7 e 13.

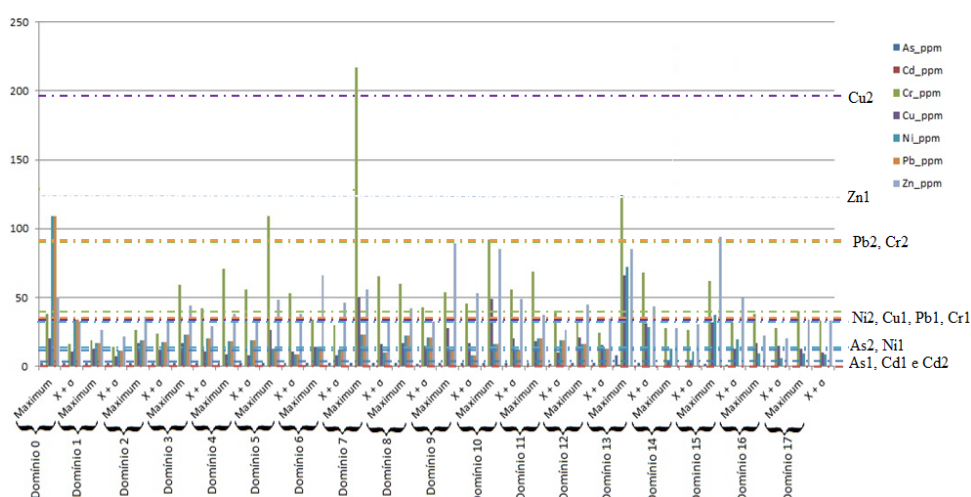


Figura 4: Comparativo entre os Valores Máximos e Desvio Padrão por domínios e os valores de referência propostos pela Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004.

A tabela 4, que lista a frequência de teores acima dos valores de referência e da média mais um desvio padrão ($X + \sigma$) em cada um dos 18 domínios, corrobora com o gráfico da figura 4.

Quando a comparação é feita com os valores de referência do nível 1 estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, tomados a partir do TEC (Threshold Effect Concentration de McDonald *et. al.*, 2003), limiar a partir do qual o teor passa a ser preocupante à saúde. De outra forma podemos afirmar que nos casos em que os teores estejam acima dos valores de referência, o sedimento possui quantidades preocupantes do metal em questão. Este é o caso do arsênio que apresenta 3 dados de teor acima do valor de referência no domínio 13, configurando aquela área numa região preocupante. Somando-se a isto incluímos, apesar dos cuidados tomados com a amostragem, transporte e análises, as questões peculiares do arsênio, que exigem cuidados especiais, sem os quais os teores de As são facilmente subdimensionados.

Os valores anômalos geoquimicamente em relação à população de dados de cada domínio são aqueles acima da $X + \sigma$ (média mais um desvio padrão). Em alguns casos essas anomalias não são preocupantes em relação à saúde, pois estão abaixo daqueles valores de referência estabelecidos pela resolução do CONAMA, conforme a maioria dos casos segundo registrado na tabela 7. Em outros, todavia, o valor $X + \sigma$ é maior que o valor de referência e, assim, a frequência de dados acima do valor de referência é maior que a frequência de dados acima do valor de referência, como é o caso do Ni nos domínios 0, 3, 4, 8, 11, 13 e 15 e do Cr nos domínios 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10 e 13. O Níquel tem 90 amostras acima do valor de referência, ocorrendo este fato em 13 dos 18 domínios. Já o Cr tem 64 teores acima do nível 1 de referência, tendo este fato se repetido em 9 dos 18 domínios. O Cu encontra-se acima da referência nos domínios 7, 10, 13, o Pb só tem teor acima da referência no domínio 0 e o Cd só tem teor acima da referência no domínio 13. O Zinco é o único elemento que se manteve abaixo do nível de referência indicado pela Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004 em todos os domínios.

TABELA 4: FREQUÊNCIA DE TEORES ACIMA DOS VALORES DE REFERÊNCIA E DA MÉDIA MAIS UM DESVIO PADRÃO

| D | | As_ppm | Cd_ppm | Cr_ppm | Cu_ppm | Ni_ppm | Pb_ppm | Zn_ppm |
|----|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | FREQ>REF | 0 | 0 | 1 | 0 | 4 | 2 | 0 |
| 0 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 3 | 3 | 3 | 2 | 4 |
| 1 | FREQ>REF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 |
| 2 | FREQ>REF | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 2 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 2 | 2 | 3 | 3 | 2 |
| 3 | FREQ>REF | 0 | 0 | 6 | 0 | 7 | 0 | 0 |
| 3 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 4 | 3 | 1 | 4 | 3 |
| 4 | FREQ>REF | 0 | 0 | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 |
| 4 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 |
| 5 | FREQ>REF | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 1 | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 6 | FREQ>REF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 |
| 7 | FREQ>REF | 0 | 0 | 6 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 7 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 2 | 5 | 3 | 3 | 5 |
| 8 | FREQ>REF | 0 | 0 | 3 | 0 | 7 | 0 | 0 |
| 8 | FREQ>X+ σ | 3 | 0 | 2 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| 9 | FREQ>REF | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 10 | FREQ>REF | 0 | 0 | 24 | 3 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 10 | 9 | 7 | 7 | 7 |
| 11 | FREQ>REF | 0 | 0 | 6 | 0 | 7 | 0 | 0 |
| 11 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 6 | 4 | 3 | 3 | 6 |
| 12 | FREQ>REF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 1 | 1 | 3 | 2 | 1 |
| 13 | FREQ>REF | 3 | 1 | 26 | 9 | 22 | 0 | 0 |
| 13 | FREQ>X+ σ | 3 | 1 | 11 | 9 | 3 | 0 | 10 |
| 14 | FREQ>REF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 15 | FREQ>REF | 0 | 0 | 4 | 0 | 11 | 0 | 0 |
| 15 | FREQ>X+ σ | 10 | 0 | 9 | 7 | 6 | 0 | 6 |
| 16 | FREQ>REF | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 3 | 3 | 1 | 0 | 3 |
| 17 | FREQ>REF | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | FREQ>X+ σ | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 |

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sedimentos ativos de corrente são apropriados para indicar a fonte e a área de dispersão de metais numa bacia hidrográfica, enquanto os sedimentos de fundo refletem uma mistura das porções geogênicas, biogênicas e antropogênicas, incluindo a porção SAC presente entre aquelas geogênicas. A depender da participação de cada uma dessas porções no SF, a amostra pode refletir, mais fortemente, informações à montante da estação de coleta, ou dados “*in situ*”, ou ainda uma mistura indivisível de ambos.

Os valores de referência de metais pesados numa bacia hidrográfica não podem ser determinados pela simples comparação com aqueles valores indicados na Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Todavia, se considera esses valores pela absoluta ausência de referências mais apropriadas. Na região de confluência dos Rios Piranhas e Seridó, abrangendo os municípios de Caicó, Timbaúba dos Batista e São Fernando, os metais As, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb estão geodisponíveis em concentrações prejudiciais a saúde humana, conforme os valores de referência da Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004, Canadian Council of Ministers of the Environment” (CCME, 2002), MacDonald *et. al.* (2000), Mc Donald *et. al.* (2003), USEPA (2010), Wisconsin Department of Natural Resources (2003), entre outros. Dos elementos investigados o Zinco foi o único elemento com concentrações abaixo do nível de referência indicados por estas instituições.

REFERÊNCIAS

BAY, Steven; GREENSTEIN Darrin; YOUNG, Diana. **Evaluation of Methods for Measuring Sediment Toxicity in California Bays and Estuaries.** Southern California Coastal Water. Research Project. Technical Report 503, March 2007.

CBSQG (2000) = MacDonald, D.D., C.G. Ingersoll, and T.A. Berger. **Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems.** Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39:20-31. 2000 a.

CCME Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. **Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables.** 2002.

CRANE, J.L., MACDONALD, D.D.; INGERSOLL, C.G.; SMORONG, D.E.; LINDSKOOG, R.A.; SEVERN, C.G.; BERGER, T.A. and FIELD, L.J. **Development of a framework for evaluating numerical sediment quality targets and sediment contamination in the St. Louis River Area of Concern.** EPA 905-R-00-008. Great Lakes National Program Office. United States Environmental Protection Agency. Chicago, Illinois. 107 pp. + appendices. 2000.

CRANE Mark. **Proposed development of Sediment Quality Guidelines under the European Water Framework Directive: a critique.** Crane Consultants, Chancel Cottage,

23 London Street, Faringdon, Oxfordshire SN7 7AG, UK, Toxicology Letters 142 (2003) 195_/206.

USEPA Ohio. **Guidance on Evaluating Sediment Contaminant Results.** Division of Surface Water. Standards and Technical Support Section. January 2010.

FLÜCK, R.; CAMPICHE, S.; CHÈVRE, N.; ALENCASTRO, F. DE; FERRARI, B.; SANTIAGO, S. **Use of sediment quality criteria for the assessment of sediment toxicity : Applicability to Switzerland.** First report in the Project "Assessment of Swiss sediment toxicity". Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée Eawag EPFL. August 2010.

MACDONALD, D.D. and MACFARLANE, M.. 1999. (Draft). **Criteria for managing contaminated sediment in British Columbia.** British Columbia Ministry of Environment, Lands, and Parks. Victoria, British Columbia.

LINS, Carlos Alberto Cavalcanti. **Manual Técnico da Área de Geoquímica da CPRM - versão 5.0.** Min. Minas e Energia. Secretaria de Minas e Metalurgia. CPRM - Serviço Geológico do Brasil. 2003.

MACDONALD, D. D., INGEROLL, C. G., BERGER, T. A. – **Development and Evaluation of Consensus – Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems.** Archives Environmental Contamination and Toxicology 39, 20-31, 2000. =

MACDONALD, D. D., INGEROLL, C. G., SMORONG, D.E.; LINDSKOOG, R.A.; SLOANE G.; BIERNACKI T. **Development and Evaluation of Numerical Sediment Quality Assessment Guidelines for Florida Inland Waters. Technical Report.** Prepared for: Florida Department of Environmental Protection, USA, 2003.

NOAA (1991) = Long, E.R. and L.G. Morgan. 1991. **The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program.** NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, Washington.

ONTARIO (1993) = Persaud, D.R., R. Jaagumagi, and A. Hayton. 1993. **Guidelines for the protection and management of aquatic sediments in Ontario.** Standards Development Branch. Ontario Ministry of Environment and Energy. Toronto, Canada.

RESOLUÇÃO N o 344, DE 25 DE MARÇO DE 2004, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res04/res34404.xml>.

RITTER, Kerry J.; BAY, Steven M.; SMITH, Robert W.; VIDAL-DORSCH, Doris E. and FIELD L. Jay. **Sediment Quality Guidelines Based on Benthic Macrofauna Responses.**, NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle. Sediment quality

guidelines based on benthic macrofauna responses, Integr. Environ. Assess. Manag. © 2011 SETAC

SIMPSON, Stuart L; BATLEY, Graeme E; CHARITON, Anthony A; STAUBER, Jenny L; KING, Catherine K; CHAPMAN, John C; HYNE, Ross V; GALE, Sharyn A; ROACH, Anthony C; MAHER, William A. **Handbook for Sediment Quality Assessment**. ISBN 0 643 09197 1 (CSIRO: Bangor, NSW), University of Canberra, 2005.

Wisconsin Department of Natural Resources, Box 7921 Madison, WI 53707 **Consensus-Based Sediment Quality Guidelines. Recommendations for Use & Application Interim Guidance**. December 2003, WT-732 2003