

**Universidade Federal de Alfenas**  
**Programa de Pós-graduação em Química**

**Polyana Maria de Jesus Souza**

**Avaliação do perfil vertical da concentração de metais em  
sedimentos do Reservatório da Usina Hidroelétrica de  
Furnas.**

**Alfenas/MG**  
**2010**

**Polyana Maria de Jesus Souza**

**Avaliação do perfil vertical da concentração de metais em  
sedimentos do Reservatório da Usina Hidroelétrica de  
Furnas.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de  
Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Química, Área de  
Concentração Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Pedro Orival Luccas

Colaborador: Prof. Dra. Maria José dos S. Wisniewski

**Alfenas/MG  
2010**

**Polyana Maria de Jesus Souza**

**Avaliação do perfil vertical da concentração de metais em  
sedimentos do Reservatório da Usina Hidroelétrica de  
Furnas.**

A Banca examinadora, abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 10 de dezembro de 2010.

Prof.: Pedro Orival Luccas

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. (a): Eduardo Costa de Figueiredo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. (a): Letícia Malta Costa

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Assinatura: \_\_\_\_\_

Dedico a minha mãe pelo exemplo  
de mulher e as minhas amigas  
pelo apoio e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus que é o Autor da minha vida, meu amor maior e esteve comigo em todos os momentos e me fez entender que todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus, obrigada por tudo, minha vida é para glorificar seu nome.

À minha mãe por todo o carinho, dedicação, compreensão, consolo, carinho... enfim você é um exemplo pra mim em tudo, te amo muito.

Ao meu orientador Prof. Pedro Orival Luccas, um exemplo pra mim como químico, pesquisador e amigo. Obrigada pela confiança, ensinamentos e conhecimentos adquiridos. Saiba que se hoje sou uma profissional melhor grande parcela desse aprendizado devo a você.

A todos do Laboratório de Limnologia e Química Analítica Instrumental, principalmente aos professores Célio e Maria José pela contribuição e suporte durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Lili, técnica do laboratório de Limnologia pelo carinho e amizade em todos os momentos.

Não poderia esquecer alguns amigos que estiveram ao meu lado nos momentos de trabalho e descontração: Isabella, Ariadne, Felipe Sbruzzi, Gustavo Pêsoa, Flávio, Dayene, Felipe Nascimento, Ana Lúcia, Heloisa e Katia meu agradecimento de coração.

A todas as minhas amigas que sempre me incentivaram a continuar lutando pelos meus objetivos: Simone, Rose, Marlene, Ramsine, Denice, Danianne, Fernanda e Lívia vocês foram essenciais nesta conquista. A amiga Deidiane, sem palavras, minha parceira em todo o trabalho, obrigada pela dedicação e amizade...nunca vou esquecer você. Em especial a Giovana e Ayla nossa amizade é inexplicável somos mais que amigas e sim irmãs, sem vocês não teria chegado até aqui. Amo todas vocês!!!

Ao Laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP e ao professor Fernando Barbosa Junior por terem cedido o uso do ICP-MS. A aluna de doutorado Vivian da Silva Santos por ter lido as amostras e também pela amizade muito obrigada, me ajudou demais na reta final.

A Universidade Federal de Alfenas e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela oportunidade de realizar o curso de mestrado. Ao Thiago secretário da pós-graduação pela dedicação e amizade.

A Furnas Centrais Elétricas pelo projeto P&D ANEEL e a Capes pelo suporte financeiro. A todos que de alguma forma me ajudaram em todo o trabalho e não caberia se fosse descrever neste agradecimento, o meu muito obrigado.

*Ó profundidade da riqueza, tanto da sabedoria, como do  
conhecimento Deus! Quão insondáveis são os seus juízos, e quão  
inescrutáveis os seus caminhos!  
Quem, pois, conheceu a mente do Senhor?  
Ou quem foi seu conselheiro?  
Ou quem primeiro deu a ele para que lhe venha a ser restituído?  
Porque d'Ele, e por meio Ele, e para Ele são todas as coisas.  
A Ele, pois, a glória eternamente. Amém!*

*Apostolo Paulo (Rm. 11: 33-36)*

## RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a concentração de metais, no perfil vertical, de amostras de sedimento e de água do reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas – MG (Compartimento Sapucaí). As coletas de amostras de água e sedimento foram realizadas em 3 pontos distintos da Usina Hidrelétrica de Furnas. A água foi coletada com Garrafa de Van Dorn e o sedimento com coletor do tipo Kajak-Brinkhurst. As amostras foram fatiadas de 1 em 1 cm até a profundidade de 5 cm e coletou-se também a fatia de 10 cm. A digestão das amostras de sedimento foi feita com sistema de irradiação em forno de micro-ondas com frascos fechados com ácido concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) e peróxido de hidrogênio, conforme preconizado pela “Environmental Protection Agency 3051A (EPA)”. Os metais analisados foram: Cd e Pb por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite; Mn em espectrometria de absorção atômica em chama; As, Cd, Co, Cu, Mn, Fe, Pb, Ni, Se e Zn por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente. Para avaliar a exatidão do método foi empregado material de referência certificado e os valores encontrados foram condizentes para o intervalo de confiança de 95 %, aplicando-se o teste t-Student para a maioria dos metais, exceto para o manganês. As concentrações de Cd, Pb e Mn obtidas nas amostras de água não indicaram poluição, pois se encontram abaixo dos limites máximos permitidos pelo conselho nacional do meio ambiente. Os resultados das concentrações dos metais em sedimentos foram semelhantes aos valores estabelecidos pelos níveis de referência geológicos global, “Threshold Effect Level, Probable Effect Level” e também com valores de referência regional. Uma estratificação pontual pode ser observada, na coluna de sedimento, no entanto, a principal característica foi a heterogeneidade na composição do sedimento o que dificulta a avaliação do perfil. Também pode ser notado diferença nas concentrações dos metais entre as estações seca e chuvosa com diluição na estação chuvosa.

Palavras chave: Preparação de amostras (Química). Metais. Reservatório-Sedimentação. Limnologia.

## ABSTRACT

In this work the concentration of metals was evaluated in the vertical profile of sediment samples and water from the reservoir Hydroelectric Furnas - MG (Compartment Sapucaí). The water was collected with a Van Dorn bottle and a Kajak-Brinkhurst was used for sediment collection. The samples were sliced into 1 cm to a depth of 5 cm also collected a slice of 10 cm. The sediment samples were digested in a cavity microwave oven system using concentrated acid ( $\text{HNO}_3$ ) and hydrogen peroxide, as recommended by the Environmental Protection Agency 3051A (EPA). The following metals were analyzed: Cd and Pb by graphite furnace atomic absorption spectrometry; Mn by flame atomic absorption spectrometry; As, Cd, Co, Cu, Mn, Fe, Pb, Ni, Se and Zn by inductively coupled plasma mass spectrometry. Certified Reference Material was employed to evaluate the accuracy of the proposed method and the values were in agreement at 95% confidence level (t-Student test) for most metals, except for manganese. The obtained concentrations for the metals in the water samples indicated no pollution, since most are below the maximum limits recommended by the national council of the environment. The results of the concentration of metals in sediment were similar to the values of the Global Geological Reference Levels, the Threshold Effect Level, the Probable Effect Level as well as the Regional Reference Values. The punctual stratification can be observed in the sediment column, nevertheless the main feature are the heterogeneity of the sediment composition which difficult the profile evaluation. It was also noted that there were difference in the metals concentration between the dry and rainy seasons, causing a dilution in the rainy season.

Keywords: Sample preparation (Chemical). Metals. Reservoir-Sedimentation. Limnology.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01-	Localização dos pontos de coleta no reservatório da UHE de Furnas.....	34
Figura 02-	Coletor de sedimento tipo Kajak-Brinkhurst (Testemunho).....	39
Figura 03-	Garrafa de <i>Van Dorn</i> .....	40
Figura 04-	Concentração de cádmio em amostras de água, de 18 pontos da UHE Furnas. a) Dezembro; b) Fevereiro; c) Abril; d) Junho; e) Agosto e f) Outubro, análise feita pelo GFAAS.....	51
Figura 05-	Concentração de chumbo em amostras de água, de 18 pontos da UHE Furnas. a) Dezembro; b) Fevereiro; c) Abril; d) Junho; e) Agosto e f) Outubro, análise feita pelo GFAAS.....	52
Figura 06-	Concentração de manganês em amostras de água, de 18 pontos da UHE Furnas. a) Dezembro; b) Fevereiro; c) Abril; d) Junho; e) Agosto e f) Outubro, análise feita pelo GFAAS.....	53
Figura 07-	Concentração de cádmio no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009. Métodos: a) GFAAS e b) ICP-MS.....	57
Figura 08-	Concentração de chumbo no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009. Métodos: a) GFAAS e b) ICP-MS.....	57
Figura 09-	Concentração de manganês no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009. Métodos: a) FAAS e b) ICP-MS.....	58
Figura 10-	Concentração dos metais As, Co, Cu, Fe, Ni, e Zn no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009, análise feita pelo ICP-MS.....	60
Figura 11-	Concentração de cádmio no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro. Análise feita pelo GFAAS (a, c, e) e dados do ICP-MS (b, d, f).....	62
Figura 12-	Concentração de chumbo no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro. Análise feita pelo GFAAS (a, c, e) e dados do ICP-MS (b, d, f).....	64
Figura 13-	Concentração de manganês no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro. Análise feita pelo FAAS (a, c, e) e dados do ICP-MS (b, d,	

	f).....	66
Figura 14-	Concentração de arsênio no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP- MS.....	68
Figura 15-	Concentração de cobalto no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP- MS.....	69
Figura 16-	Concentração de cobre no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP- MS.....	70
Figura 17-	Concentração de ferro no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP- MS.....	71
Figura 18-	Concentração de níquel no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP- MS.....	72
Figura 19	Concentração de zinco no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP- MS.....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01-	Programa de aquecimento para o cádmio.....	41
Tabela 02-	Programa de aquecimento para o chumbo.....	41
Tabela 03-	Programa de aquecimento para o manganês.....	42
Tabela 04-	Características analíticas com relação à linearidade, ao limite de detecção e limite de quantificação do GFAAS.....	46
Tabela 05	Características analíticas com relação à linearidade, ao limite de detecção e limite de quantificação do FAAS.....	46
Tabela 06	Características analíticas com relação à linearidade, ao limite de detecção e limite de quantificação do ICP-MS.....	46
Tabela 07-	Determinação de cádmio e chumbo em materiais de referência certificada em GFAAS.....	47
Tabela 08	Resultados do material de referência certificada MESS-3 para os metais determinados por ICP-MS em $\text{mg Kg}^{-1}$ .....	48
Tabela 09	Resultados do material de referência certificada CRM 484 para os metais determinados por ICP-MS em $\text{mg Kg}^{-1}$ .....	48
Tabela 10-	Valores de referência globais. Concentração em $\text{mg Kg}^{-1}$ sobre peso seco.....	54
Tabela 11-	Valores de TEL e PEL (CCME,1999) e VRR (NASCIMENTO,2003). Concentração em $\text{mg Kg}^{-1}$ sobre peso seco.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	-	Espectrometria de Absorção Atômica do inglês Atomic Absorption Spectrometry
CCME	-	Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente do inglês Canadian Council of Ministers of the Environment
CONAMA	-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	-	Material de Referência Certificada do inglês Certified Reference Material
Eh	-	Potencial Redox
EPA	-	Agência de Proteção Ambiental do inglês Environmental Protection Agency
EC	-	Comissão Européia do inglês European Commission
FAAS	-	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry
FIA	-	Análise por Injeção em Fluxo do inglês Flow Injection Analysis
GFAAS	-	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
ICP AES	-	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente do inglês Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	-	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente do inglês Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LD	-	Limite de Detecção
LQ	-	Limite de Quantificação
NRGG	-	Níveis de Referência Geológico Global
OD	-	Oxigênio Dissolvido
TEL	-	Nível de Efeitos Improváveis do inglês Threshold Effect Level
PEL	-	Nível de Efeitos Prováveis do inglês Probable Effect Level
UHE	-	Usina Hidro-elétrica
UV	-	Ultravioleta
VRR	-	Valores de Referência Regional
WHO	-	Organização Mundial da Saúde do inglês World Health Organization

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
2	<b>SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1	<b>Geoquímica do sedimento</b> .....	16
2.2	<b>Metais no sedimento</b> .....	18
2.1.1	<b>Arsênio</b> .....	18
2.1.2	<b>Chumbo</b> .....	19
2.1.3	<b>Cádmio</b> .....	20
2.1.4	<b>Cobre</b> .....	21
2.1.5	<b>Cobalto</b> .....	22
2.1.6	<b>Ferro</b> .....	22
2.1.7	<b>Manganês</b> .....	23
2.1.8	<b>Níquel</b> .....	24
2.1.9	<b>Selênio</b> .....	25
2.1.10	<b>Zinco</b> .....	25
2.3	<b>Preparo da Amostra</b> .....	26
2.3.1	<b>Métodos de decomposição das amostras por via seca e úmida</b> .....	26
2.3.2	<b>Micro-ondas Fechado</b> .....	27
2.3.3	<b>Preparo das amostras de sedimento</b> .....	28
2.4	<b>Técnicas Analíticas</b> .....	29
2.4.1	<b>Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)</b> .....	31
2.4.2	<b>Espectrometria de absorção atômica (AAS)</b> .....	32
2.5	<b>Descrição da área de coleta</b> .....	33
3	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	35
4	<b>OBJETIVOS</b> .....	36
5	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	37
5.1	<b>Instrumentação e acessórios</b> .....	37
5.2	<b>Reagentes e Vidrarias</b> .....	38
5.3	<b>Metodologia</b> .....	38
5.3.1	<b>Coleta das amostras</b> .....	38
5.3.2	<b>Preparo da Amostra</b> .....	40
5.3.3	<b>Análises Químicas pelo GFAAS</b> .....	41
5.3.4	<b>Análises Químicas pelo FAAS</b> .....	42
5.4	<b>Figuras de mérito</b> .....	42
5.4.1	<b>Faixa linear</b> .....	42
5.4.2	<b>Linearidade</b> .....	43
5.4.3	<b>Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)</b> .....	43
5.4.4	<b>Exatidão</b> .....	44
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	45
6.1	<b>Preparo da amostra</b> .....	45
6.2	<b>Figuras de Mérito</b> .....	45
6.2.1	<b>Linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)</b> .....	45
6.2.2	<b>Exatidão</b> .....	47
6.3	<b>Aplicação da metodologia nas amostras de água e sedimento</b> .....	49
6.3.1	<b>Determinação de metais em amostras de água</b> .....	49
6.3.2	<b>Determinação de metais em amostras de sedimento</b> .....	54
6.3.2.1	<b>Metais no perfil horizontal</b> .....	56

6.3.2.2	Metais no perfil vertical.....	61
7	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

## 1 INTRODUÇÃO

Os ecossistemas aquáticos cobrem cerca de 3/4 da superfície da Terra. A maioria desta água, cerca de 97%, é salgada e está contida nos oceanos (SILVA, 2002). As águas doces desempenham papel fundamental no desenvolvimento das civilizações, fornecendo o suprimento necessário de água potável, servindo como meio de transporte, gerando energia elétrica, produzindo alimento, permitindo a irrigação, entre outros usos (SALBU; STEINNES, 1995).

O aumento da população humana e das atividades industriais resultou em impacto na estrutura física, química e biológica dos rios, lagos e represas, reduzindo o potencial desses sistemas em oferecer condições para usos múltiplos (SILVA, 2002). Nesse contexto, o estudo do sistema aquático é importante para verificar as alterações causadas por influência antrópica ou natural, bem como para propor alternativas para a manutenção de uma boa qualidade do ecossistema. Dentre os fatores que influenciam o ecossistema aquático, pode se mencionar as trocas que ocorrem na interface água/sedimento.

Os sedimentos são uma mistura complexa de fases sólidas que pode incluir argila, sílica, matéria orgânica, óxidos metálicos tais como FeOOH, MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbonatos, sulfetos, minerais e uma população bacteriológica (HART, 1982). A SedNet, European Sediment Research Network (2003), define sedimentos como “sólidos (constituídos por matéria orgânica e/ou inorgânica), suspensos ou depositados, atuando como o principal componente de uma matriz que é susceptível de ser transportada pela água”.

Os sedimentos são considerados de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos, devido não só a sua capacidade em acumular elementos químicos, mas também por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que tal compartimento ambiental pode liberar espécies contaminantes (LIMA *et al*, 2001; JESUS, 2004). Tais espécies são geralmente liberadas do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas (e.g. pH, potencial redox, ação microbiana), podendo afetar a qualidade da água, levando à bioacumulação e transferência na cadeia trófica (COTTA, 2006).

## 2 SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Geoquímica do sedimento

Os elementos e compostos químicos podem exercer efeitos benéficos ou prejudiciais ao ecossistema, sendo introduzidos no ambiente por várias rotas, como processos de combustão e industrialização (MENDIL, 2007). Neste contexto, a poluição do ambiente aquático por metais, tornou-se uma grande preocupação para a saúde pública (BROSSEAU, 2000).

A concentração de metais no sedimento é geralmente maior do que na coluna de água e, portanto, podem levar à contaminação representando um risco direto aos organismos bentônicos (MENDIL, 2007). O conhecimento da toxicidade de metais no sedimento e a sua disponibilidade para os seres vivos são importantes na determinação dos efeitos ambientais em sistemas aquáticos.

Os sedimentos lacustres e fluviais são constituídos de partículas de grande variedade de tamanho, formas geométricas e composição química, que são transportados pela água, ar ou gelo dos pontos de origem nos ambientes terrestres e, posteriormente, depositados nos fundos dos rios, predominantemente em locais de correnteza baixa ou nula como lagos, represas, áreas alagáveis (costeiras ou continentais) e oceanos. Os sedimentos contêm materiais precipitados por um grande número de processos químicos e biológicos, sendo que a proporção de partículas autóctones e alóctones varia entre diferentes ambientes (MOZETO, 2006; BUTTER, 2008).

Os sedimentos devem ser estudados, não como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática (COTTA, 2006). Os fenômenos de acúmulo e de liberação de espécies nos sedimentos os qualificam como de grande importância em estudos de impacto ambiental, pois registram, em caráter permanente, os efeitos de contaminação (COTTA, 2006).

As ações químicas dos metais não possuem caráter de biodegradação, o que determina que permaneçam em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meio de condução, podendo se acumular na biota aquática em níveis elevados (JESUS, 2004).

A análise de metais em ecossistemas aquáticos é feita pela medida da sua concentração na água, sedimentos e biota. Geralmente, esses metais existem em baixos níveis na água e atinge considerável concentração nos sedimentos e biota. Dentre os metais, tanto os elementos essenciais quanto os não essenciais, têm importância ecotoxicológica particular, uma vez que são persistentes e têm o potencial de ser tóxico aos organismos vivos (STORELLI, 2005).

Os metais estão presentes principalmente em colóides suspensos ou são fixados por substâncias orgânicas e minerais e não existem em formas solúveis por um longo tempo nas águas. A contaminação da água por metais é um dos principais tipos de poluição que pode afetar a comunidade biótica (BALDANTONI, 2004).

Nos sedimentos, os metais podem se distribuir na forma de compostos ligados como óxido de ferro-manganês, ligados a matéria orgânica ou a outras espécies. Eles apresentam diferentes comportamentos físicos e químicos, em termos de interações químicas, mobilidade, biodisponibilidade e potencial tóxico (XIANGDONG, 2000). A medida da concentração total de metais nos sedimentos não nos fornece indicação acerca da forma química dos metais nos sedimentos, mas pode detectar mudanças no ambiente aquático (PAGNANELLI, 2004; OTERO, 2000).

O perfil vertical da concentração de metais em sedimentos é usado como ferramenta para monitorar níveis de elementos traço no meio ambiente, verificar se houve acúmulo em concentrações que excedem os limites estabelecidos pelas diretrizes de qualidade de sedimentos. O aumento ou a diminuição na concentração de metais na superfície em relação aos sedimentos profundos pode estar relacionado com atividades humanas (VILE, 2000).

O desprendimento de metais para o meio aquático a partir do sedimento é dependente do pH do meio e do potencial redox. Desta maneira, a disponibilidade química dos mesmos, geralmente segue a seguinte ordem: fração trocável, metais ligados a carbonatos, óxidos de Fe e Mn e a fração orgânica (ALVES, 2001).

A maioria dos sedimentos é anaeróbia e, portanto, a redução do sulfato a sulfeto por microorganismos faz com que os metais se encontrem na forma de sulfetos. As baixas solubilidades dos sulfetos metálicos tendem a limitar a biodisponibilidade dos metais em sedimentos anaeróbios (ALVES, 2001).

## 2.2 Metais no sedimento

Os sedimentos de fundo desempenham papel importante na poluição de sistemas de rios, lagos e reservatórios por metais. Eles refletem a quantidade de espécies químicas do sistema aquático e podem ser usados para detectar a presença de contaminantes, e.g. metais, que não permanecem solúveis após o seu lançamento em águas superficiais (SILVA, 2002).

A presença de metais no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortalidade de peixes e comunidades bentônica, perifítica, planctônica e nectônica (SALBU; STEINNES, 1995).

### 2.1.1 Arsênio

O arsênio é um metalóide que ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 2 a 5 mg kg<sup>-1</sup>, principalmente como complexo de sulfitos e óxidos (USEPA, 1992). Os principais usos estão em inseticidas, dessecante de plantas, detergentes e aplicações na indústria farmacêutica e têxtil.

Em corpos d'água, o arsênio é predominantemente encontrado no sedimento como espécie. Sua liberação é controlada principalmente pelo pH, ferro total e carbonato de cálcio. Os efeitos tóxicos, causados por espécies inorgânicas do arsênio, diferem consideravelmente daqueles causados por compostos orgânicos. Formas tri e penta valentes predominam na água, mas a maioria das reações *in vivo* é atribuída a espécies trivalentes (CARVALHO, 2004).

Efeitos agudos e sub-agudos de arsênio inorgânico podem envolver vários órgãos como o sistema respiratório, gastrointestinal, cardiovascular nervoso e pele. Ingestões em níveis de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>, por longos períodos, podem levar a um quadro de toxicidade crônica. Envenenamento agudo é caracterizado por efeitos no sistema nervoso central, levando ao coma e morte eventual. Entre outros efeitos na saúde, podemos destacar: transtornos gastrointestinais, espasmos músculo-viscerais, náuseas, diarreias, inflamação da boca e garganta e dores abdominais (CETESB, 2004).

Segundo a Environmental Protection Agency (USEPA, 2006) a concentração máxima permitida de As na água potável é de 10 µg L<sup>-1</sup>.

Para as concentrações de As nas águas doces de classe 1 (água destinada ao abastecimento doméstico), o valor máximo dissolvido é de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  e para a classe 3 (destinadas a irrigação de culturas arbóreas, cerealistas e forrageiras e à dessedentação de animais) o limite é  $0,033 \text{ mg L}^{-1}$ , valores estes determinados pela Resolução CONAMA, 2005.

### 2.1.2 Chumbo

O chumbo é amplamente distribuído na crosta e é também encontrado na atmosfera e hidrosfera. Devido ao seu baixo ponto de fusão ( $327^\circ\text{C}$ ), sua maleabilidade, ductibilidade e resistência à corrosão ele tem sido usado na manufatura de produtos metálicos há milhares de anos.

Na natureza, o chumbo existe principalmente como sulfeto (galena-  $\text{PbS}$ ). Outras formas são o carbonato de chumbo (cerussita-  $\text{PbCO}_3$ ), o sulfato de chumbo (anglesita-  $\text{PbSO}_4$ ) e o clorofosfato de chumbo (piromorfita-  $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ) (OLIVEIRA, 2007).

A mobilidade do chumbo pode ser influenciada pela complexação com a matéria orgânica e adsorção nos óxidos e minerais de argila, e das condições ambientais como temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo de ácidos húmicos. O Pb corre em baixa concentração na água.

A adsorção de chumbo em sedimento de rio está relacionada ao conteúdo de matéria orgânica presente e ao tamanho de partícula. Na ausência de espécies complexantes solúveis, o chumbo é quase que totalmente adsorvido na forma de espécies que precipitam a pH maior que 6.

O chumbo não possui efeitos benéficos ou nutricionais e é um metal tóxico que tende a acumular-se nos tecidos do homem. Os efeitos tóxicos envolvem vários órgãos e são conseqüências de uma variedade de efeitos bioquímicos podendo levar à morte (VENEZUELA, 2001).

Segundo regulamentações internacionais sobre a qualidade da água, incluindo a World Health Organization (WHO), a Environmental Protection Agency (EPA) e European Commission (EC) a concentração máxima permitida de Pb na água potável é de  $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 2000).

Segundo a resolução CONAMA (2005) as concentrações de Pb, nas águas doces de classe 1 e 2, não deve ultrapassar  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  e para a classe 3 é  $0,033 \text{ mg L}^{-1}$ .

A quantificação do chumbo em diferentes amostras ambientais desempenha um papel crucial na formulação e execução de medidas para controle da poluição a longo e curto prazo a fim de proteger o ambiente, os humanos e a vida aquática.

### 2.1.3 Cádmio

Outro metal de interesse ambiental é o cádmio. Este ocorre na forma de sulfeto, óxido, carbonato e em misturas em minérios de Zn, Cu e Pb. Os sulfetos e carbonatos têm grande estabilidade, sendo os sulfetos formados sob uma condição de pH neutro a básico e sob condições redutoras, mesmo com a presença de baixa concentração de íons sulfetos. A precipitação do sulfeto é um importante controlador do Cd no sistema sedimento/água.

Os compostos de cádmio orgânico são instáveis e sua influência no ambiente é afetada por diversas propriedades físico-químicas, como o potencial de oxidação-redução, pH, capacidade de troca de cátions, tipo de fração argilosa e natureza da matéria orgânica.

A mobilidade do cádmio esta relacionada com a matéria em que ele encontra-se adsorvido. Em águas naturais sua ocorrência e mobilidade podem ser influenciadas também pela adsorção através da biota aquática, como as algas marinhas, que têm grande habilidade em remover, acumular e reter o cádmio. A morte e decomposição destes organismos podem resultar na liberação de Cd para o sistema aquático, ou ele pode ser fixado como sulfeto nos sedimentos profundos sob condições anaeróbicas (OLIVEIRA, 2007).

A principal causa da toxicidade pelo cádmio parece estar relacionada à sua combinação com grupos tiólicos (SH) de enzimas e proteínas o que provoca desarranjos no metabolismo (OMS, 1998). O cádmio não é um elemento essencial na alimentação humana, é tóxico ao homem e pode ser acumulado em vários tecidos do corpo (VENEZUELA, 2001).

Segundo regulamentações internacionais sobre a qualidade da água a concentração máxima permitida de Cd na água potável é de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  (WHO, 2000; EC, 1998). Para as concentrações de Cd, nas águas doces de classe 1 e 2, o valor máximo dissolvido é de  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$  e para a classe 3 é  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ , valores estes determinados pela Resolução da CONAMA, 2005.

### 2.1.4 Cobre

O cobre ocorre geralmente na forma de  $\text{Cu}^{2+}$ , poucos minerais contêm  $\text{Cu}^{1+}$  ou  $\text{Cu}^0$ . Ele ocorre principalmente como calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) e covelita ( $\text{CuS}$ ). A calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) é o mais abundante mineral de Cu, sendo amplamente encontrado disperso nas rochas e concentrado nos depósitos minerais de Cu. Na indústria é usado para fiação elétrica, galvanização, produção de ligas, conservante de pintura e tubulações hidráulicas.

Nas águas o cobre é o menos móvel entre os metais de transição devido sua forte afinidade com argilas, óxidos de ferro e manganês, e materiais carbonatados, a concentração em sedimentos é geralmente elevada.

Na água, o cobre é detectado em baixas concentrações, geralmente inferior a  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ . A maioria do cobre inorgânico da solução está ligado com carbonatos, nitratos, sulfatos e cloretos, quando o pH está em torno do neutro. Em algumas águas, mais de 90% pode estar aderido ácidos húmicos. A concentração em plantas aquáticas é tipicamente abaixo de  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  em base seca, exceto perto de fontes de poluição onde já foram encontrados valores acima de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (NASCIMENTO, 2003).

O cobre é amplamente distribuído em tecidos biológicos, onde é encontrado na forma de complexos orgânicos, muitos dos quais são metalo-proteínas e funcionam como enzimas. As enzimas de cobre estão envolvidas em uma variedade de reações metabólicas, tais como transporte de oxigênio durante a respiração celular e síntese de proteínas complexas (OMS, 1998).

As doenças relacionadas ao cobre podem ser decorrentes de dois fatores: excesso (hipercupremia) ou falta de cobre (hipocupremia). Apesar das pequenas quantidades diárias de cobre que são necessárias, o seu excesso na dieta pode ser tóxico devido à afinidade desse metal com os grupos S-H. Muitas enzimas contêm esse grupo que é essencial para suas atividades catalíticas normais (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

### 2.1.5 Cobalto

O cobalto é um metal duro, relativamente não reativo, com brilho azul prateado. É ferromagnético e pode ser passivado por agentes oxidantes fortes. É amplamente usado em ligas com ferro, níquel, alumínio e outros metais.

Nos seus compostos o cobalto geralmente aparece com os números de oxidação +2 e +3 e neste aspecto, assemelha-se ao seu vizinho, o ferro (RUSSEL, 1994).

Cobalto ocorre associado com o Ni em uma variedade de minerais. O principal mineral é a cobalita (CoAsS). Outros são minerais com estruturas semelhantes a da pirita, como a catierita (CoS<sub>2</sub>) e a pirita de níquel (Fe,Ni,Co)S<sub>2</sub>.

Na água natural os ânions que limitam a solubilidade do cobalto são os fosfatos, carbonatos e hidróxidos em ambientes aeróbicos e o íon sulfeto nos ambientes anaeróbicos, normalmente ricos em sulfato. O cobalto é adsorvido fortemente pelos sedimentos dos rios, geralmente pelas frações orgânicas. Para as concentrações de Co, nas águas doces de classe 1, o valor máximo dissolvido é de 0,05mg L<sup>-1</sup> e para a classe 3 é 0,20 mg L<sup>-1</sup>, valores estes determinados pela Resolução da CONAMA, 2005.

O cobalto é considerado um micronutriente essencial e sua função está relacionada à composição da vitamina B-12. Este se encontra presente em diversos alimentos como: legumes, vegetais, frutas, farelo de trigo, cereais, arroz, batata, carnes, peixes e queijo são alguns exemplos de fontes de cobalto. Não existem dados recomendados referentes à ingestão diária para cobalto, nem dados referentes a efeitos adversos à saúde relacionados a este elemento (OLIVEIRA, 2007).

### 2.1.6 Ferro

O ferro, quarto elemento em abundância na crosta terrestre e com depósitos de minérios distribuídos por todos os continentes, é liberado dessas fontes naturais para o ar, água, sedimento e solo (LIMA; PEDROZO, 2001).

O estado de oxidação se ferro (II) ou ferro (III), e a forma físico-química determinam o comportamento no meio ambiente e sua disponibilidade na biota.

Na água, o ferro pode ocorrer na forma iônica ou complexada, como íon di ou trivalente, em estado coloidal ou disperso (LIMA; PEDROZO, 2001).

Para a água destinada ao abastecimento doméstico (classes: especial 1 e 2) o limite para o ferro (na forma solúvel) é de 0,3 mg/L; para as águas de classe 3 (destinadas também a irrigação de culturas arbóreas, cerealistas e forrageiras e à dessedentação de animais) o limite é de 5 mg/L; para as águas de classe 1 (águas salinas) o limite é de 0,3 mg/L (CONAMA, 2005).

O ferro é praticamente encontrado em todos os seres vivos e cumpre numerosas e variadas funções. Há diferentes proteínas que contêm o grupo heme, que consiste na ligação da porfirina com um átomo de ferro, entre elas a hemoglobina (transporta oxigênio, O<sub>2</sub>), a mioglobina (armazena oxigênio), os citocromos (redução do O<sub>2</sub>), as peroxidases e catalases (catalisam a oxidação de peróxidos, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que são tóxicos).

### **2.1.7 Manganês**

O conteúdo aquático de manganês é proveniente do solo e das rochas. O transporte do manganês é favorecido, principalmente, pelas variações de pH e em meio ácido circula na forma livre podendo atingir águas subterrâneas e se precipita, quando níveis médios de pH são atingidos, resultando num aumento de manganês no sedimento (WHO, 1981).

O material particulado suspenso na água pode conter concentrações consideráveis de manganês. Nos rios as concentrações em material particulado são maiores que as concentrações do metal dissolvido devido à possibilidade de ressuspensão do material do leito (WHO, 1981).

O transporte do Mn na água é controlado pela solubilidade do composto presente. Em geral, em pH 4-7, predomina a forma Mn (II) que está associada a carbonato, o qual possui solubilidade relativamente baixa. Isto pode ser controlado pela presença de óxidos de Mn e o metal pode ser convertido a outros estados de oxidação. Em ambientes redutores pode ocorrer formação de sulfitos pouco solúveis. Em águas mais profundas com baixos níveis de oxigênio, o Mn (IV) pode ser reduzido, quimicamente ou pela ação bacteriana, ao estado de oxidação Mn (II) (WHO, 1999).

O Mn é um elemento essencial para muitas funções biológicas. A ingestão diária de Mn necessária para consumo humano está estimada entre 1,25 a 3,00 mg, entretanto a ausência de Mn está interligada com uma deficiência de vitamina K (MARTINS, 2001).

A toxicidade do Mn para as plantas pode expressar-se em solos contendo níveis do metal acima de 1000 mg Kg<sup>-1</sup> peso seco. No entanto podem ocorrer algumas doenças, ao seres humanos, devido à exposição ocupacional como pneumonia mangânica, efeitos no sistema reprodutivo (diminuição da libido, impotência e diminuição da fertilidade) e sistema nervoso central (WHO, 1981).

### 2.1.8 Níquel

O níquel pertence ao grupo VIII B e é um metal razoavelmente duro com um fraco brilho amarelado. Seus estados de oxidação variam de -1 a +4, mas no estado natural aparece como +2 (MAHAN, 1995). Os depósitos de níquel são do tipo sulfetado ou laterítico. O último, o mais importante, ocorre a partir do processo de decomposição de rochas ricas em Ni. Com a lixiviação do Ni vai ocorrer sua redeposição em profundidade. O níquel é facilmente remobilizado durante a alteração e coprecipitado com óxidos de Fe e Mn (OLIVEIRA, 2007).

Na água, a concentração típica varia de 0,001 a 0,003 mg L<sup>-1</sup>. Segundo o CONAMA a concentração de Ni, nas águas doces de classe 1 e 3, o valor máximo permitido é de 0,025mg L<sup>-1</sup>(CONAMA, 2005).

Os ácidos húmicos alteram a solubilidade e precipitação do níquel e seus compostos são adsorvidos pela matéria orgânica. Este material é bioacumulado por alguns organismos aquáticos, porém os teores não são significativos. Em média, a concentração de níquel em peixes é baixa.

A utilização do níquel concentra-se na produção de aço inoxidável por ser altamente resistente a corrosão. Também é usado no refino do petróleo e em fertilizantes. O Ni<sup>2+</sup> forma complexos estáveis com ligantes orgânicos e inorgânicos.

### 2.1.9 Selênio

O selênio encontra-se distribuído na crosta terrestre numa concentração média de 0,1 mg kg<sup>-1</sup>. Ele é usado principalmente em células fotoelétricas, produção de vidro e cerâmica, retíficas e produção de ligas metálicas e borracha (NASCIMENTO, 2003).

O selênio é conhecido como um micronutriente essencial para a maioria dos animais, porém, dependendo da concentrações pode ser tóxico. Para o ser humano, o Se é considerado como essencial em concentrações que variam de 0,04 a 0,1 µg g<sup>-1</sup>, para os organismos marinhos, como os peixes, o selênio se torna tóxico a partir de 3,0 µg g<sup>-1</sup> (SEIXAS, 2007).

Sob condições naturais, sua concentração em águas varia de 0,3 a 3 µg L<sup>-1</sup>. Na água a maior parte do selênio está em complexos orgânicos, resultante de sorções em partículas biogênicas e metilações. O selênio é remobilizado para a coluna d'água; em condições oxidantes e alcalinas há um favorecimento da formação de selenatos que são solúveis e facilmente transportados (NASCIMENTO, 2003).

### 2.1.10 Zinco

O zinco pode ser encontrado no ar, solo, na água e está presente naturalmente nos alimentos. É um nutriente essencial presente em organismos vivos.

O zinco tem muitas aplicações na indústria, como revestimento de ferro e outros metais para evitar corrosão; produção de ligas de metais; produção de tintas e cerâmicas; preservação de madeira e tingimento de tecidos; produção de borracha; na indústria de medicamentos e cosméticos.

Na água, o zinco é depositado nos sedimentos, adsorvido sobre ferro, óxidos de manganês, argila mineral e materiais orgânicos; a eficiência da adsorção varia de acordo com as concentrações de zinco no meio, pH, potencial redox, natureza e concentrações dos complexos ligantes. O aumento da acidez da água aumenta a dissolução do zinco na mesma, e alguns peixes e outros organismos aquáticos podem bioacumulá-lo (PADIAL, 2008). A bioacumulação deste metal em organismos aquáticos depende dos níveis tróficos. É maior nos organismos bentônicos que em peixes, e nestes é maior em espécies carnívoras. A temperatura influi na adsorção do zinco, sendo maior em climas quentes (OLIVEIRA, 2007).

## 2.3 Preparo da Amostra

Dentre as etapas necessárias para a determinação de uma ou mais espécies químicas, o preparo da amostra é das mais críticas. Nessa etapa, estima-se que ocorrem 30% dos erros associados à análise, muitas vezes relacionados com contaminações ou perdas do analito. Além disso, nessa etapa há um alto consumo de reagentes, o que aumenta os custos, e cerca de 60% do tempo total gasto na análise (ARRUDA; SANTELLI, 1997).

Portanto, a busca por procedimentos de preparo de amostras mais rápidos e com menor risco de contaminação, menor consumo de reagentes e geração de resíduos se faz necessário.

### 2.3.1 Métodos de decomposição das amostras por via seca e úmida

Os métodos de decomposição por via seca geralmente utilizam cerca de 0,1 a 1,0 g de amostra cuja matéria orgânica é decomposta por aquecimento em frascos abertos em forno mufla. As temperaturas utilizadas não costumam ser superiores a 550°C, sendo determinantes em casos onde os elementos de interesse são voláteis (COL, 2008). Assim, as cinzas resultantes podem ser dissolvidas em ácidos adequados e posteriormente analisadas pelos técnicas analíticas convencionais.

Nos métodos de decomposição por via úmida, os procedimentos são realizados em frascos abertos, aquecidos em chapa de aquecimento ou blocos digestores; em bombas de digestão, que são frascos fechados de alta pressão; e também em fornos de micro-ondas (COL, 2008). No caso de sistemas abertos, o ponto de ebulição do ácido determina a temperatura máxima da decomposição. Estes procedimentos exigem quantidades de ácidos, que pode atingir até dez vezes a massa da amostra, assim, a pureza do ácido é de extrema importância. Recomenda-se, por exemplo para a determinação de um elemento de concentração de  $1\text{mg L}^{-1}$  uso de ácidos que contenham até  $1\mu\text{g L}^{-1}$  do elemento (KUEHNER,1972).

### 2.3.2 Fornos de Micro-ondas com Cavidade

O uso da energia micro-ondas é uma alternativa para preparo de diferentes tipos de amostras orgânicas e inorgânicas. Este procedimento acelera a etapa de solubilização e proporciona resultados mais precisos e exatos quanto os meios convencionais.

Nos métodos de aquecimento empregando chama ou resistência elétrica, a transferência de calor ocorre na superfície do reator, que está em contato com a fonte de calor, e este se propaga pelo meio através de processos de condução, convecção e irradiação. Neste caso, a dispersão de calor por toda a solução eleva lentamente a temperatura do sistema e o máximo valor de temperatura que pode ser atingido pelo conteúdo fica basicamente limitado ao seu ponto de ebulição e pela pressão ambiente (MOURA, 2006).

O aquecimento promovido pela energia micro-ondas é um processo que se dá com a produção de calor diretamente em cada molécula de um meio ao interagir com a energia de micro-ondas. Este modo de aquecimento, que vem da propriedade de um campo eletromagnético interagir com partículas carregadas e dipolos (MINGOS; BAGHURST, 1991), caracteriza micro-ondas como uma fonte de energia adequada para digestões, principalmente por via úmida, e tem sido empregada na preparação de amostras para determinação de elementos em diversos materiais (KINGSTON; HASWELL, 1997; KINGSTON; JASSIE, 1988 apud MOURA, 2006).

Para que o processo de digestão de um sistema pressurizado ocorra com eficiência e segurança, as variáveis pressão e temperatura são monitoradas com sensores e continuamente ajustados com a quantidade de energia micro-ondas irradiada. Por razões de limitação técnica (e econômica), nos modelos convencionais, apenas um dos frascos reacionais (frasco de controle) recebe estes sensores e irá determinar a condição dentro da cavidade para todos os frascos do carrossel. Devido a isto, a amostra escolhida para ser digerida no frasco controle deve ser representativa, ou seja, a que poderia alcançar mais facilmente os limites de temperatura e pressão estabelecidos.

Os parâmetros de aquecimento são fornecidos ao sistema pelo operador via um programa que modula a incidência de radiação micro-ondas em termos das variações de pressão e temperatura, do frasco controle, durante o processo de irradiação.

### 2.3.3 Preparo das amostras de sedimento

As concentrações dos metais associados aos sedimentos podem ser determinadas direta ou indiretamente por vários métodos e envolvem coleta do material e posterior procedimento de digestão (BUTLER, 2008).

O uso de diferentes métodos de digestão de amostras de sedimentos podem conduzir à diferentes resultados e, conseqüentemente, à considerações ambientais diferentes (PEREZ-SANTANA, 2007).

Os métodos, geralmente empregados em geoquímica ambiental, requerem a liberação apenas do material adsorvido nas amostras e não aquele que faz parte da estrutura cristalina de seus minerais ou outras partículas (OLIVEIRA, 2007).

Segundo Perez-Santana (2007), os métodos de digestão fornecem informações sobre o teor total ou pseudo total de metais traços nos sedimentos sem dar uma avaliação direta da contribuição antropogênica e do conseqüente nível de poluição dos locais.

Os ácidos normalmente empregados para solubilização de amostras são HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, sendo consideradas suas propriedades como força do ácido, ponto de ebulição, poder oxidante, poder complexante, solubilidade dos sais e segurança na manipulação. Em alguns casos deve-se fazer uso de oxidantes como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de sais para auxílio na solubilização das amostras.

O método da EPA (Environmental Protection Agency) 3050B recomenda uma combinação de ácidos clorídrico (HCl) e nítrico (HNO<sub>3</sub>), na presença de calor, para liberação de metais. Esse método não é de digestão total para a maioria das amostras. É uma digestão ácida forte, que dissolverá quase todos os elementos que poderiam tornar-se ambientalmente disponíveis (USEPA, 1996).

A digestão com água régia (HCl e HNO<sub>3</sub>) é referida como “digestão pseudo total” e libera os metais associados às fases minerais representadas por óxidos cristalinos e alguns silicatos, como argilo-minerais (OLIVEIRA, 2007).

As amostras de sedimento podem também ser solubilizadas com ácido nítrico em um sistema de digestão por micro-ondas com cavidade de acordo com o método EPA 3051A (USEPA, 2007). Esta digestão pode solubilizar os metais na amostra, devido a sua alta pressão e temperatura, que podem ser devidamente monitoradas pelo programa de aquecimento, diminuindo as perdas por volatilização.

Alternativamente, pode-se fazer a digestão em micro-ondas com radiação focalizada. Pode-se utilizar o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para solubilizar a amostra, cujo uso é limitado nos frascos de digestão fechados, pois este ácido possui elevado ponto de ebulição. Esta digestão ocorre sob altas temperaturas, baixas pressões e utiliza maiores quantidades da amostra, porém devido ao sistema ser aberto pode haver perdas por volatilização e contaminação da amostra (KRUG, 2003).

## 2.4 Técnicas de determinação

A determinação de baixas concentrações de metais e metalóides requer a utilização de técnicas suficientemente sensíveis e versáteis dentre essas pode-se mencionar: espectrometria emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP AES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) ou espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS). Também são úteis as técnicas de absorção molecular empregando reagentes cromogênicos, principalmente em sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA). Contudo, não existe um consenso com relação a técnica mais adequada para a determinação dos diferentes metais em amostras de sedimentos (JIMÉNEZ, 2007).

Quanto a técnica de ICP AES a capacidade multi-elementar consiste em sua principal vantagem, contudo a sensibilidade, para alguns elementos, não é adequada para aplicações nas amostras ambientais. Para melhorar a sensibilidade foi proposto o acoplamento da técnica de ICP com a espectrometria de massa (MS), esse acoplamento tornou a técnica adequada para detecção de concentrações de até  $\text{pg L}^{-1}$ . Contudo, o alto custo de aquisição e manutenção desse equipamento continua sendo sua principal desvantagem (PETRY, 2005).

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma das técnicas mais usadas para determinação de metais em laboratórios de química analítica devido a sua seletividade e relativa simplicidade, além do baixo custo.

A espectrometria de absorção atômica tem sido usada principalmente com dois diferentes atomizadores: com chama (FAAS) e com forno de grafite (GFAAS), as quais apresentam diferenças de sensibilidade e aplicação em diferentes campos. Assim sendo, a GFAAS é amplamente utilizada para a determinação de elementos traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), enquanto

que a FAAS é mais utilizada para a determinação de elementos que estão em uma concentração da ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  (PETRY, 2005).

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) é frequentemente usada quando a concentração dos elementos a determinar é relativamente baixa. Porém este método não é capaz de realizar análise multielementar simultânea, o que pode aumentar o tempo de análise significativamente (MYÖHÄNEN, 2002).

A maioria dos trabalhos reportados na literatura envolvendo a determinação de metais em amostras de sedimento é realizada pela técnica de GFAAS (ALVES, 2001). Apesar da GFAAS ser uma técnica monoelementar, apresenta uma boa sensibilidade e um baixo custo em relação ao ICP-MS.

Elementos como o Fe e Mn em extratos de sedimentos são frequentemente determinados empregando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Entretanto, a detecção de elementos como Cd e Pb, entre outros, pode requerer uma técnica mais sensível. Neste caso, o GFAAS é, sem dúvida, uma das mais adequadas, precisas e confiáveis (LIMA, 2001).

Dentre as técnicas analíticas a Espectrofotometria UV – vis apresenta vantagens em relação às demais no tocante aos baixos custos de aquisição e simplicidade operacional. Outra vantagem é que existem várias combinações de reagentes cromogênicos para realizar a quantificação dos metais, tornando-a uma técnica mais versátil. No entanto apesar da viabilidade econômica, a espectrofotometria UV – vis não apresenta sensibilidade adequada para a quantificação de metais em algumas amostras, requerendo, desta forma, estratégias para melhorar seu desempenho analítico (NAMIÉSNIK, 2000). Essa técnica pode ser aprimorada quando acopladas a sistemas que possam melhorar os limites de detecção e a seletividade dos analitos. Como exemplo, cita-se o sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) e pré-concentração.

Vários métodos de pré-concentração foram propostos para metais traços em amostras naturais, incluindo troca-iônica e adsorção. O uso de resinas quelantes pode ser empregado em sistemas automatizados acoplados a análise por injeção em fluxo (FIA) e têm sido amplamente utilizado juntamente com FAAS e ICP-MS. Assim, oferece vantagens em termos de tempo de preparo e redução nos volumes das amostras (KARA; FISHER; HILL, 2005).

A pré-concentração acoplada a AAS é frequentemente defendida, pois ela oferece maior sensibilidade, seletividade, uma melhor precisão e exatidão. Os métodos de injeção em fluxo oferecem uma oportunidade de se evitar a contaminação e o grande consumo de reagentes,

trabalhando com sistemas fechados, além disso, esse método oferece maior frequência de amostragem (SARACOGLU; SOYLAK; ELICI, 2003).

#### **2.4.1 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)**

A ICP-MS combina o plasma indutivamente acoplado a uma fonte de radiofrequência de alta energia com um espectrômetro de massa para proporcionar, em um mesmo instrumento, um analisador elementar e isotópico (BRENNER, 1992).

O plasma é formado numa tocha de quartzo quando uma faísca é usada para produzir elétrons que são acelerados vetorialmente pelos campos elétricos e magnéticos tendo energia suficiente para ionizar o gás argônio. Colisões sucessivas causam novas ionizações e o plasma se torna auto-sustentável. Parte da energia do plasma é então transferida para excitar e ionizar o analito (SUTTON, 1999).

A inserção da amostra no ICP geralmente ocorre na forma líquida, em um sistema típico de introdução que consiste de um nebulizador (pneumático ou ultrassônico), que forma um aerossol fino, seguido por uma câmara de nebulização que separa as gotas maiores das menores vindas do nebulizador. O aerossol é então, transportado para o plasma pelo fluxo do gás nebulizador, onde rapidamente sofre dessolvatação, vaporização, atomização e ionização. O ICP produz íons monocarregados para o espectrômetro de massas (MS). Para transportar os íons para o MS, é usada uma interface com bomba de vácuo de múltiplo estágio. Os íons são então separados no analisador de massas de acordo com sua razão massa/carga. O analisador de massas mais comumente usado é um quadrupolo (SUTTON, 1999).

A técnica oferece baixos limites de detecção para a análise direta de soluções de amostras, os quais estão no intervalo de 1 a 100 pg mL<sup>-1</sup> para a maioria dos elementos. Pode se obter espectros de massa muito simples dos elementos. O padrão espectral da abundância natural dos isótopos fornece uma evidência rápida e essencialmente imutável para a identificação qualitativa de um elemento. Isto tem facilitado o desenvolvimento da ICP-MS como uma técnica poderosa para uma análise elementar quantitativa, semiquantitativa e qualitativa automática (HORLICK E SHAO, 1992 apud SILVA FURTADO, 2004)

Assim, a possibilidade de aplicar protocolos de diluição isotópica, determinações isotópicas rápidas, e a potencialidade de interfaceamento para sistemas de pré-concentração e especiação de elementos, e uma variedade de acessórios para a introdução de amostra faz da

ICP-MS uma ferramenta analítica poderosa para inúmeras aplicações. Nas temperaturas de operação do ICP, os efeitos de interferências causadas por dissociação incompleta das espécies são insignificantes e, essencialmente, todos os átomos são ionizados em grande extensão (BRENNER, 1992).

#### **2.4.2 Espectrometria de absorção atômica (AAS)**

A espectrometria de absorção atômica (AAS), mesmo sendo monoelementar, revolucionou o campo da química analítica na década de 50, com o primeiro modelo de absorção atômica em chama proposto por Walsh e em 1959 Boris L'vov propõe um tubo de grafite como atomizador no lugar da chama (WELZ, 1999).

A introdução da amostra é um dos mais importantes processos nas determinações por AAS. Para que ocorra uma atomização eficiente os elementos devem estar em sua forma livre e gasosa para poder absorver a radiação, assim uma fonte de energia deve ser empregada para a sua atomização. A fonte de energia para a atomização pode ser uma chama e, nesse caso, temos a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (WALSH, 1955).

Em FAAS, a amostra a ser analisada é aspirada por um nebulizador pneumático e forma um aerossol, que é transportado para a chama. Os nebulizadores mais empregados são aqueles que contam com uma câmara de pré-mistura, onde o aerossol é misturado com o gás comburente e oxidante antes de atingir o queimador. Neste ponto, há a separação das gotas maiores, que vão para um dreno, das gotas menores, que efetivamente atingirão o queimador. Esse processo apresenta pouca eficiência e cerca de 5 a 10% apenas da solução inicialmente aspirada consegue atingir a chama (VANDECASTEELE; BLOCK, 1997). No queimador, que geralmente proporciona uma chama de 5 a 10 cm de comprimento e poucos milímetros de largura, há a vaporização e atomização dos elementos, que poderão interagir com a radiação. Esse é um processo crítico em FAAS, uma vez que o tempo de permanência do analito na chama é curto, da ordem de milisegundos (WELZ, 1999).

Na espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) um volume definido da amostra, geralmente 10-50  $\mu\text{L}$ , é colocado dentro do atomizador e a temperatura vai sendo aumentada para remover o solvente e a maioria dos concomitantes antes da atomização. A atomização que ocorre dentro do tubo de grafite é em um tempo muito curto

(tipicamente 1 s) e um sinal transiente é estabelecido, cuja área (absorvância integrada) é proporcional à massa do analito na solução medida (SILVA FURTADO, 2004).

O aquecimento da amostra dentro do tubo de grafite é realizado através de um programa geralmente em quatro etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na etapa da secagem, ocorre a eliminação do solvente, o aquecimento deve ser lento para evitar ebulição rápida o que diminui a precisão das medidas. Temperaturas próximas de 100- 120°C são comuns para soluções aquosas. A etapa da pirólise visa volatilizar os componentes orgânicos e inorgânicos da matriz da amostra, deixando o analito em uma matriz menos complexa para a análise. Durante esta etapa, a temperatura deve ser suficiente para volatilizar os componentes da matriz, mas abaixo da temperatura na qual poderia ocorrer perda do analito. A etapa de atomização serve para produzir o vapor atômico do analito, permitindo a medida de absorção atômica. Após a atomização, ocorre a etapa de limpeza no forno de grafite e este pode ser aquecido a temperaturas mais altas para retirar o resíduo da amostra (SILVA FURTADO, 2004).

## **2.5 Descrição da área de coleta**

O reservatório da Usina Hidroelétrica (UHE) de Furnas está situado na Bacia do Rio Grande, ao sul do estado de Minas Gerais (46° 19' W, 20° 40' S), sendo formado pelos rios Grande (compartimento norte) e Sapucaí (compartimento sul).

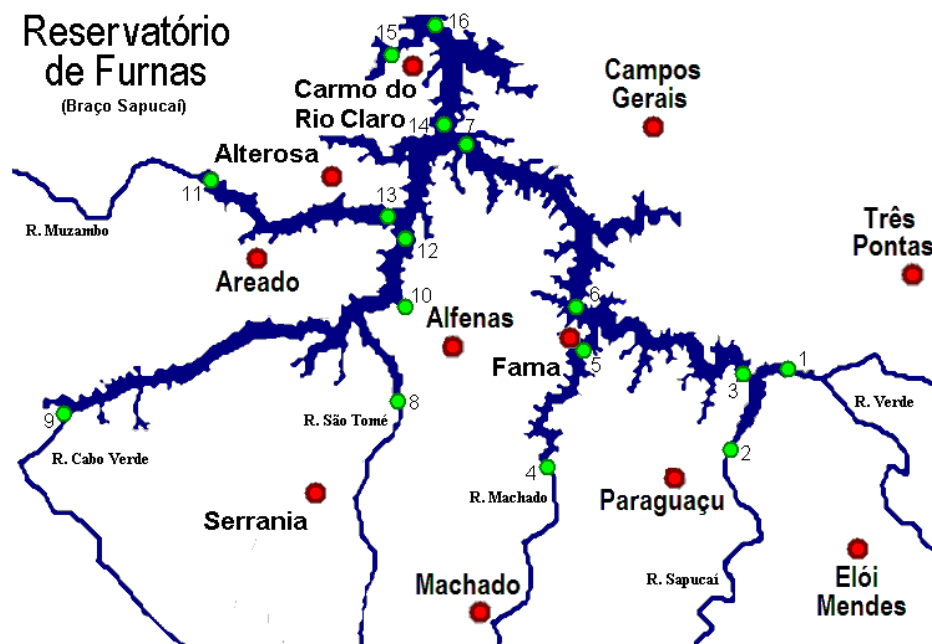
Estes dois rios recebem águas de pequenos tributários, proporcionando uma forma dendrítica ao reservatório. Esse extenso corpo d'água pode ser considerado um sistema complexo, pois cada compartimento do reservatório tende a apresentar um comportamento distinto. O reservatório apresenta extensão máxima de 220 km, perímetro de 3500 Km, área inundada de 1440 Km<sup>2</sup>, com volume total de 22,95 bilhões de m<sup>3</sup> de água e aproximadamente 160 dias de tempo de residência. A profundidade máxima é de 90 m perto da barragem, com 13 m de profundidade média (SÁ JUNIOR, 1996).

As águas da UHE de Furnas, de maneira geral, apresentam acentuada transparência, temperatura média variando entre 20 e 25°C, pH tendendo à neutralidade e condutividade elétrica baixa em torno de 30 µS/cm (DELGADO, 1999).

O reservatório da UHE de Furnas é o maior reservatório da região sudeste. Foi construído em 1963 para a produção de energia elétrica, porém hoje é utilizado para lazer,

turismo, prática de esportes e subsistência, com comércio (bares), pesca e cultivo de peixe. Devido a estas atividades, o reservatório pode sofrer processo de degradação ambiental, devido a dejetos orgânicos domésticos, industriais e agrícolas, e podendo levar a contaminação dos sedimentos por vários metais traços (DELGADO, 1999).

Por ser constituído por duas sub-bacias distintas, o reservatório da UHE de Furnas apresenta características peculiares. A sub-bacia do rio Grande drena as cidades de Formiga, Perdões, Boa Esperança, Cristais, Pimenta e Capitólio, que caracteriza um planalto cristalino de terras inférteis ou de pecuária extensiva. A sub-bacia do rio Sapucaí drena as águas provenientes de Elói Mendes, Fama, Alfenas, Campos Gerais, Alterosa, Carmo do Rio Claro, dentre outras, e esta é ocupada por intensa atividade agro-pastoril, destacando-se o cultivo intensivo de café, batata, cana, milho, laranja e soja (PINTO-COELHO; CORGOSINHO, 1998).



**Figura 1.** Localização dos pontos de coleta no reservatório da UHE de Furnas.

### 3 JUSTIFICATIVA

A análise de água e sedimento possui papel importante na investigação das conseqüências sofridas pelo meio ambiente, referindo-se à acumulação de metais através do tempo. Dessa forma, é possível avaliar o nível de contaminação que as bacias sedimentares estão sujeitas com o desenvolvimento acelerado e descontrolado, a industrialização e o crescimento da urbanização não planejada que exerce significativa influência na degradação da qualidade dos rios, córregos e reservatórios. Isto justifica o estudo dos metais As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn no perfil vertical da coluna de sedimento e água do reservatório da UHE de Furnas. Assim, utilizou-se o forno micro-ondas com cavidade para o preparo das amostras de sedimento, para que não houvesse perda dos metais por volatilização. E as técnicas empregadas foram o GFAAS, FAAS e ICP-MS.

Esta pesquisa estava inserida em um projeto maior: “Avaliação do aporte de Nutrientes e de metais tóxicos e suas relações com a biodiversidade das comunidades planctônicas e bentônicas nos tributários do reservatório da UHE de Furnas MG (Compartimento Sapucaí)”.

## 4 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a concentração dos metais As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn no perfil vertical da coluna de sedimento do reservatório da UHE de Furnas MG (Compartimento Sapucaí), utilizando as técnicas analíticas de GFAAS, FAAS e ICP-MS.

Objetivos específicos:

- ✓ Verificar a decomposição das amostras de sedimento em sistema de micro-ondas com cavidade, quanto à solubilização da matriz e a perda do analito;
- ✓ Avaliar as figuras de mérito: limites de detecção e quantificação, faixa linear e precisão analítica;
- ✓ Avaliar a exatidão dos métodos empregando material de referência certificada;
- ✓ Determinar as concentrações de metais ao longo da coluna d'água.

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Instrumentação e acessórios

Os materiais que foram utilizados para a realização da pesquisa encontram-se disponíveis no Laboratório de Limnologia e no Laboratório de Análises Químicas de Fármacos da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL/MG.

Para a coleta de água empregou-se uma garrafa de *Van Dorn* e as coletas foram feitas em três profundidades: superfície, meio e fundo. Os frascos plásticos, utilizados para armazenamento/transporte das amostras, foram descontaminados em ácido nítrico 10% v/v por 24 h. Posteriormente, estes frascos foram enxaguados com água purificada em sistema Milli-Q com resistividade de 18 r m.

A coleta da amostra de sedimento foi realizada empregando um coletor cilíndrico, de cerca de 9 cm de diâmetro, do tipo gravidade, denominado Kajak-Brinkhurst (Testemunho) e congeladas em um freezer na temperatura de -4 °C.

Para a secagem das amostras de sedimento, utilizou-se a estufa 515 FANEM São Paulo – Brasil. As amostras foram pesadas em uma balança analítica (Shimadzu Ay 220) com incerteza de  $\pm 0,0001$  g.

Para se obter uma maior pureza no ácido nítrico concentrado (Merck) para a digestão das amostras de sedimento foi utilizado um equipamento de destilação ácida Subboiling Distillation System – Milestone.

A digestão das amostras de sedimento foi feita no forno micro-ondas com cavidade Milestone ETHOS PLUS, com potência nominal de 1000W.

As medidas para os metais Cd e Pb foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite, modelo Zeiss AAS 5 EA (Germany) e para o Mn foi realizada no espectrômetro de absorção atômica em chama, modelo AA-6800 SHIMADZU, ambos com lâmpada de deutério para correção de fundo.

Para os metais As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn as análises foram feitas em um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) equipado com cela de reação dinâmica, Modelo Elan DRC II (Perkin Elmer, USA). Esse equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Toxicologia e Essencialidade de Metais da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP em uma sala limpa classe 1000.

## 5.2 Reagentes e Vidrarias

Todos os reagentes utilizados na execução deste trabalho foram de grau analítico e todas as soluções preparadas em água deionizada em sistema de purificação Milli-Q (Millipore®). A fim de minimizar contaminações das amostras, todas as vidrarias foram mantidas em solução de HNO<sub>3</sub> 10% v/v durante 24h. Posteriormente, as vidrarias foram enxaguadas com água deionizada e secas em ambiente livre de poeira.

As soluções de cádmio, chumbo e manganês foram preparadas a partir da solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Tritissol, Merck). Para as soluções padrões empregadas no ICP-MS foi utilizado uma solução padrão multielementar de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Perkin Elmer, Norwalk, CT). Para todas as soluções foram feitas diluições necessárias para a construção da curva analítica.

## 5.3 Metodologia

### 5.3.1 Coleta das amostras

As coletas das amostras de água e sedimento foram realizadas em fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro de 2009. No mês de fevereiro foram coletadas amostras em 18 pontos, porém nos meses subsequentes foi dado maior ênfase nos pontos 1, 2 e 3, pois são as entradas dos rios Verde e Sapucaí, obtendo-se a junção dos rios no ponto 3 (Figura 1).

Para a coleta da amostra de sedimento foram utilizados testemunhos curtos da coluna sedimentar em 18 pontos específicos da UHE de Furnas MG (Compartimento Sapucaí) através do uso de um coletor cilíndrico, (de cerca de 9 cm de diâmetro), do tipo gravidade, originalmente desenvolvido por Ambül e Bühner (1975) e mais tarde modificado por Esteves e Camargo (1982). Este coletor é bastante similar ao Kajak-Brinkhurst, citado por Mudrock e Macknight (1994) (apud, MOZETO, 2006).

Este coletor vem sendo usado em muitas pesquisas por diversas instituições no Brasil e outros países e tem permitido a coleta de testemunhos praticamente não perturbados que podem variar de 30 a 100 cm de coluna sedimentar (Figura 2).



**Figura 2.** Coletor de sedimento tipo Kajak-Brinkhurst (Testemunho).  
**Fonte:** do autor

Após a coleta, o tubo coletor de acrílico foi fechado nas extremidades com rolhas de isopor e assim mantido até o momento do fatiamento, que foi feito ainda no campo. O fatiamento da coluna de sedimento foi dividido em 5 cm (1 em 1 cm) e depois foi coletado uma fração entre 5 e 10 cm. As fatias foram armazenadas em sacos plásticos de polietileno e levadas ao laboratório, onde foram congeladas até a análise (MOZETO; UMBUZEIRO; JARDIM, 2006).

Após o descongelamento, antes das análises, as amostras foram secas em uma estufa, numa temperatura de aproximadamente de 60°C durante 24 horas. A amostra de sedimento, já seco, foi manualmente triturada em um almofariz de porcelana sendo guardadas em sacos plásticos e acondicionadas em dessecador.

Para a coleta das amostras de água foi utilizada a garrafa *Van Dorn*, que é um cilindro com capacidade de coletar volumes de até 5 litros, com abertura nos dois extremos. A garrafa foi lançada na represa em posição vertical, de forma que a água preenchesse seu interior (Figura 3). Ao alcançar a profundidade desejada, é lançado um peso emissário que libera o dispositivo de trava das aberturas, que ao ser desarmado pelo peso, faz com que as aberturas se fechem, aprisionando a água em seu interior. Posteriormente, esta água foi trazida até a superfície e através de uma válvula de escape foi depositada em um recipiente para análises químicas. Cabe lembrar que a água foi coletada na superfície, meio e fundo do reservatório.



**Figura 3.** Garrafa de *Van Dorn*.

**Fonte:** do autor

### 5.3.2 Preparo da Amostra

Após etapa de secagem, as amostras de sedimento foram pesadas numa quantidade aproximadamente de 0,35 g e colocadas em frascos de teflon juntamente com 6 mL de  $\text{HNO}_3$  subdestilado e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estas amostras foram tampadas e deixadas por uma noite em repouso. Na manhã seguinte, foram submetidas à irradiação em forno de micro-ondas com cavidade. Em uma primeira etapa, o micro-ondas foi aquecido da temperatura ambiente (25 °C) até uma temperatura de 200 °C em 10 minutos. Na segunda etapa, a temperatura foi mantida em 200 °C durante 20 minutos. As duas etapas foram realizadas numa potência de 1000 W. Após o tempo necessário para a digestão, o conteúdo remanescente (~7 mL) foi diluído para um balão de 50 mL com água e a concentração ácida final foi de 1,68 mol L<sup>-1</sup> de  $\text{HNO}_3$ . Para a leitura dos sinais analíticos, os padrões foram preparados em meio ácido na mesma concentração das amostras.

As amostras de água foram acidificadas no momento da coleta no reservatório com ácido nítrico concentrado para a preservação (SARAIVA, 2009) e assim foram analisadas posteriormente pelo GFAAS para os metais Cd, Pb e Mn.

### 5.3.3 Análises Químicas pelo GFAAS (Cd, Pb e Mn)

Inicialmente, foram otimizados os programas de aquecimento para construção de curvas de pirólise e atomização. Para a construção das curvas, foi utilizado amostras de sedimento digerido pelo micro-ondas com cavidade. Os programas de aquecimento obtidos para o cádmio e chumbo estão descritos nas Tabelas 1 e 2. Para o manganês o programa de aquecimento (Tabela 3) foi otimizado utilizando se amostras de água, para a determinação deste elemento na água. Cabe mencionar que para a determinação de manganês no sedimento foi utilizado o FAAS, devido a maior concentração deste elemento no sedimento.

Para o cádmio utilizou-se o comprimento de onda de 228,8 nm e o chumbo 283,3 nm. Ambos os metais utilizaram 2 $\mu$ L de modificador químico composto por nitrato de paládio (PdNO<sub>3</sub>), 1% v/v e nitrato de magnésio [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 0,5% v/v. Para o manganês, o comprimento de onda foi de 279,5 nm e o volume de modificador químico foi de 3 $\mu$ L.

**Tabela 1:** Programa de aquecimento para o cádmio.

	<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Duração (s)</b>
1	Secagem	90	5	20
2	Secagem	105	3	20
3	Secagem	110	2	10
4	Pirólise	800	250	10
5	Atomização	1800	1500	3
6	Limpeza	2300	500	4

**Fonte:** do Autor

**Tabela 2:** Programa de aquecimento para o chumbo.

	<b>Etapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Duração (s)</b>
1	Secagem	90	5	20
2	Secagem	105	3	20
3	Secagem	110	2	10
4	Pirólise	800	250	10
5	Atomização	2100	1400	4
6	Limpeza	2300	500	4

**Fonte:** do Autor

**Tabela 3:** Programa de aquecimento para o manganês.

	<b>Étapas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Duração (s)</b>
1	Secagem	90	5	20
2	Secagem	105	3	20
3	Secagem	110	2	10
4	Pirólise	1000	250	10
5	Atomização	2200	1500	3
6	Limpeza	2300	500	4

**Fonte:** do Autor

### 5.3.4 Análises Químicas pelo FAAS (Mn)

Para análise de Mn no sedimento foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica em chama com o comprimento de onda de 279,5 nm e uma chama oxidante de ar (10 L min<sup>-1</sup>) e acetileno (1,8 L min<sup>-1</sup>).

## 5.4 Figuras de mérito

### 5.4.1 Faixa linear

Para qualquer método quantitativo existe uma faixa de concentrações do analito ou valores da propriedade no qual o método pode ser aplicado. (INMETRO, 2003).

A faixa linear de um método é o intervalo entre os níveis inferior (LQ) e superior de concentração do analito no qual foi demonstrado ser possível a determinação com a precisão, exatidão e linearidade adequadas; é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante e é normalmente expressa nas mesmas unidades do resultado obtido pelo método analítico.

### 5.4.2 Linearidade

A linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras em uma dada faixa de concentração. Portanto, a linearidade foi determinada pelo coeficiente de correlação ( $r$ ), obtido pelo gráfico da curva analítica.

A curva analítica no GFAAS foi construída mediante a injeção de 20  $\mu\text{L}$  dos padrões e 2  $\mu\text{L}$  da mistura dos modificadores químicos  $\text{PdNO}_3$  1% (v/v) e  $\text{MgNO}_3$  0,5% (v/v). Para cádmio, as concentrações foram 0,50; 1,00; 1,50; 2,00, 2,50  $\mu\text{g L}^{-1}$  e para o chumbo foram 10, 20, 30, 40, 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Para o manganês o volume da mistura de modificador químico foi de 3  $\mu\text{L}$ , sendo as concentrações dos padrões 5, 10, 15, 20, 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A curva analítica realizada no FAAS, para a determinação de manganês no sedimento, foi obtida pelas concentrações de 0,50; 1,00; 1,50; 2,00, 2,50  $\text{mg L}^{-1}$ . Todas as soluções foram preparadas em  $\text{HNO}_3$  1,68  $\text{mol L}^{-1}$  por diluições apropriadas da solução estoque de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  em meio aquoso.

As análises pelo ICP-MS foram feitas por injeção direta da solução estoque multielementar diluídas para as concentrações de 1; 5; 10; 20; 50; 100; 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ , preparados em  $\text{HNO}_3$  1,68  $\text{mol L}^{-1}$ .

### 5.4.3 Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ)

Para se calcular os limites de detecção e quantificação, foram feitas dez leituras do branco. Os cálculos dos limites são baseados na razão entre desvio padrão das dez leituras do branco e o coeficiente angular de cada curva de calibração para cádmio e chumbo. Assim multiplicando-se o valor obtido por três obteve-se o limite de detecção e multiplicando-se por dez o limite de quantificação do método (INGLE; CROUCH, 1988). O branco consistiu de uma solução de ácido nítrico destilado 1,68  $\text{mol L}^{-1}$ .

#### 5.4.4 Exatidão

Para avaliar a exatidão do método foram empregados os materiais de referência certificados CRM 143 (*Trace Elements in a Sewage Sludge Amended Soil*), CRM 146 R (*Trace Elements in Sewage Sludge from Industrial Origin*), CRM 484 (*In Sewage Sludge Amended(Terra Rossa) Soil*) e MESS-3 (*Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents*). As amostras de CRM foram submetidas às mesmas condições de preparo que as amostras de sedimento.

Para o método de digestão de amostras sólidas, utilizado no presente estudo, os critérios de aceitabilidade de recuperação (R) são  $75\% < R < 125\%$ . (USEPA, 2007)

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Preparo da amostra

A fração lixiviável dos sedimentos inclui os metais e outros elementos, de origem antrópica ou natural, que se encontram associados com matéria orgânica ou agregados superficialmente em matrizes argilosas. A digestão efetuada em forno de micro-ondas com cavidade, em geral, apresentou uma solução transparente e foram poucas as amostras com resíduos de silicatos, insolúveis, podendo-se inferir que essa digestão foi eficiente quanto à solubilização.

O teste de precisão e exatidão permitiu concluir que o forno de micro-ondas com cavidade é adequado para a digestão das amostras de sedimento no que concerne à determinação de metais.

### 6.2 Figuras de Mérito

#### 6.2.1 Linearidade, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

As curvas analíticas para as determinações em GFAAS, FAAS e ICP-MS foram feitas empregando padrões preparados nas mesmas condições ácidas das amostras digeridas dos sedimentos, *i.e.*,  $1,68 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ .

Os parâmetros referentes à regressão linear estão descritos na Tabela 4 e 5. Observa-se que o GFAAS e FAAS apresentaram boa linearidade com  $r > 0,999$  para os metais determinados, nas faixas de concentração estudadas.

Para se calcular LD e LQ utilizou-se o coeficiente angular da curva analítica ( $m$ ) e o desvio padrão de dez leituras consecutivas de uma solução branco ( $1,68 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ ). Os resultados estão apresentados na Tabela 4 e 5. Nota-se que esses valores são próximos aos encontrados em outros trabalhos (Welz, 1999).

**Tabela 4:** Características analíticas com relação à linearidade, ao limite de detecção e limite de quantificação do GFAAS.

Características Analíticas	Cádmio	Chumbo	Manganês
Faixa linear	0,5 a 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	10 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$	5 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$
Coefficiente de correlação	0,9997	0,9993	0,9991
Limite de Detecção	0,07 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$
Limite de Quantificação	0,24 $\mu\text{g L}^{-1}$	6,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	3,7 $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: do Autor

**Tabela 5:** Características analíticas com relação à linearidade, ao limite de detecção e limite de quantificação do FAAS.

Características Analíticas	Curva analítica para Manganês
Faixa linear	0,50 a 2,50 $\text{mg L}^{-1}$
Coefficiente de correlação	0,9990
Limite de Detecção	0,04 $\text{mg L}^{-1}$
Limite de Quantificação	0,12 $\text{mg L}^{-1}$

Fonte: do Autor

No ICP-MS, a linearidade para todos os metais determinados foi maior que 0,999. Os parâmetros analíticos estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Características analíticas com relação à linearidade, ao limite de detecção e limite de quantificação do ICP-MS.

Metais	Coefficiente de Correlação	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
As	0,9999	$9,43 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$
Cd	0,9999	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$
Co	0,9999	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$4,53 \cdot 10^{-3}$
Cu	0,9999	$2,60 \cdot 10^{-3}$	$8,66 \cdot 10^{-3}$
Fe	0,9999	$5,48 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-1}$
Mn	0,9999	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$
Ni	0,9999	$6,17 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$
Pb	0,9999	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$5,60 \cdot 10^{-3}$
Se	0,9999	$8,20 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-1}$
Zn	0,9999	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$

Fonte: do Autor

### 6.2.2 Exatidão

Os valores determinados nas análises dos materiais de referência certificados por GFAAS estão descritos na Tabela 7. Os resultados obtidos para os materiais MESS-3 e CRM 484 foram satisfatórios quando se aplica o teste t ( $p=0,05$ ). Embora os resultados para CRM 143 e CRM 146 estejam fora do intervalo de confiança de 95 % do valor certificado, os resultados em geral são satisfatórios, considerando que o erro relativo foi em média de 10%. O mesmo material (CRM 146) também foi analisado em outro trabalho (SILVA FURTADO, 2004), e resultados semelhantes aos nossos foram encontrados com valores fora do intervalo de 95 % de confiança. Tais valores, segundo os autores, são atribuídos à complexidade da amostra.

**Tabela 7:** Determinação de cádmio e chumbo em materiais de referência certificada em GFAAS.

Amostras	Cádmio ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )			Chumbo ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )		
	Valor	Valor	Erro	Valor	Valor	Erro
	Certificado	Encontrado	Relativo (%)	Certificado	Encontrado	Relativo (%)
CRM 143 R	$71,8 \pm 1,2$	$74,6 \pm 0,8$	-3,89	$179,7 \pm 2,1$	$157,7 \pm 0,9$	12,24
CRM 146 R	$18,8 \pm 0,5$	$16,7 \pm 0,7$	11,17	$609 \pm 14$	$532 \pm 31$	12,64
MESS-3	$0,24 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$	8,33	$21,1 \pm 0,7$	$22,7 \pm 0,9$	-7,58
CRM 484	—	—	—	$47,9 \pm 2,6$	$50,5 \pm 2,3$	-5,43

Fonte: do Autor

Os materiais de referência certificados avaliados por ICP-MS estão descritos na Tabela 8 e 9. Aplicando-se teste t ( $p=0,05$ ) os valores encontrados para CRM 484 foram condizentes com os valores certificados. Para o material de referência certificada MESS-3 embora os resultados estejam fora do intervalo de confiança de 95 % do valor certificado, os resultados em geral são considerados satisfatórios, uma vez que o erro relativo foi menor que 10%, com exceção do Co. Para amostras complexas, como em toxicologia forense, sedimentos e solos a porcentagem do erro relativo é aceitável entre 15% e 20% segundo Peters *et al.* Em um outro estudo, em solos, feito por Werneck Lima *et al.* também demonstrou que o erro relativo para estas amostras foi maior que 10%, assim pode se dizer que os resultados apresentados são aceitáveis.

Quanto ao elemento manganês, os resultados obtidos não foram coerentes com os valores do material certificado (CRM 143, CRM 146 e MESS-3). Isto pode ser atribuído ao

fato de que o manganês pode estar ligado a silicatos nestes materiais, assim para que o manganês fosse disponibilizado totalmente o ácido fluorídrico (HF) deveria ser utilizado. Mas mesmo não utilizando o ácido HF pode se perceber que para os outros metais os resultados foram satisfatórios.

**Tabela 8:** Resultados do material de referência certificada MESS-3 para os metais determinados por ICP-MS em  $\text{mg Kg}^{-1}$ .

Metais	Valor Certificado	Valor Encontrado	Erro Relativo (%)
As	21,2 ± 1,1	19,46 ± 0,12	8,21
Cd	0,24 ± 0,01	0,22 ± 0,01	8,33
Co	14,4 ± 2,0	12,02 ± 0,11	16,53
Cu	33,9 ± 1,6	30,65 ± 0,32	9,59
Ni	46,9 ± 2,2	42,26 ± 0,34	9,89
Pb	21,1 ± 0,7	19,95 ± 0,04	5,45
Zn	159 ± 8	146,17 ± 0,50	8,07

Fonte: do Autor

**Tabela 9:** Resultados do material de referência certificada CRM 484 para os metais determinados por ICP-MS em  $\text{mg Kg}^{-1}$ .

Metais	Valor Certificado	Valor Encontrado	Erro Relativo (%)
Pb	47,9 ± 2,6	45,13 ± 0,29	5,78
Zn	152 ± 7	155,21 ± 1,12	8,07

Fonte: do Autor

Quando se fez a comparação dos métodos GFAAS e ICP-MS para os materiais de referência certificada MESS-3 (cádmio - chumbo) e CRM 484 (chumbo) verificaram-se que os métodos foram condizentes para o intervalo de confiança de 95%.

Cabe mencionar que apesar dos desvios na exatidão para alguns elementos, o método empregado é o mesmo que foi proposto pela USEPA, 2007.

### 6.3 Aplicação da metodologia nas amostras de água e sedimento.

#### 6.3.1 Determinação de metais em amostras de água

Os critérios utilizados para avaliação da qualidade de água foram estabelecidos na Resolução CONAMA N° 357/2005.

A concentração máxima permitida de cádmio para águas doces de classe 3, segundo resolução CONAMA (2005) é de  $10\mu\text{g L}^{-1}$ . Esta água serve para consumo humano após tratamento convencional.

Foi observado que nos meses de fevereiro, junho, agosto e outubro a concentração de cádmio na água se manteve abaixo da concentração máxima permitida (Figura 4). No mês de abril, quase todos os pontos mantiveram a concentração baixa, exceto pela superfície do ponto 15 (Figura 4(b)), que obteve uma concentração acima de  $12\mu\text{g L}^{-1}$ . Este fato pode ter ocorrido devido a uma possível descarga pontual de esgoto proveniente da cidade de Carmo do Rio Claro, que fica próxima a esse ponto. Mas, pode-se verificar que nos meses subsequentes essa concentração diminuiu, permitindo inferir que não houve contaminação do ambiente aquático.

A Figura 4 não apresenta os dados obtidos no mês de dezembro, uma vez que não foi detectado Cd em nenhuma amostra. Pode-se notar também variações sazonais com maiores concentrações durante a estação chuvosa, o que pode ser atribuído a contribuição de lixiviação do solo transportando um aporte de minerais até o reservatório. Por outro lado na estação seca prevalece a precipitação, aumenta a transparência da água, diminui a quantidade de matéria suspensa e, conseqüentemente, a concentração de metais na coluna de água.

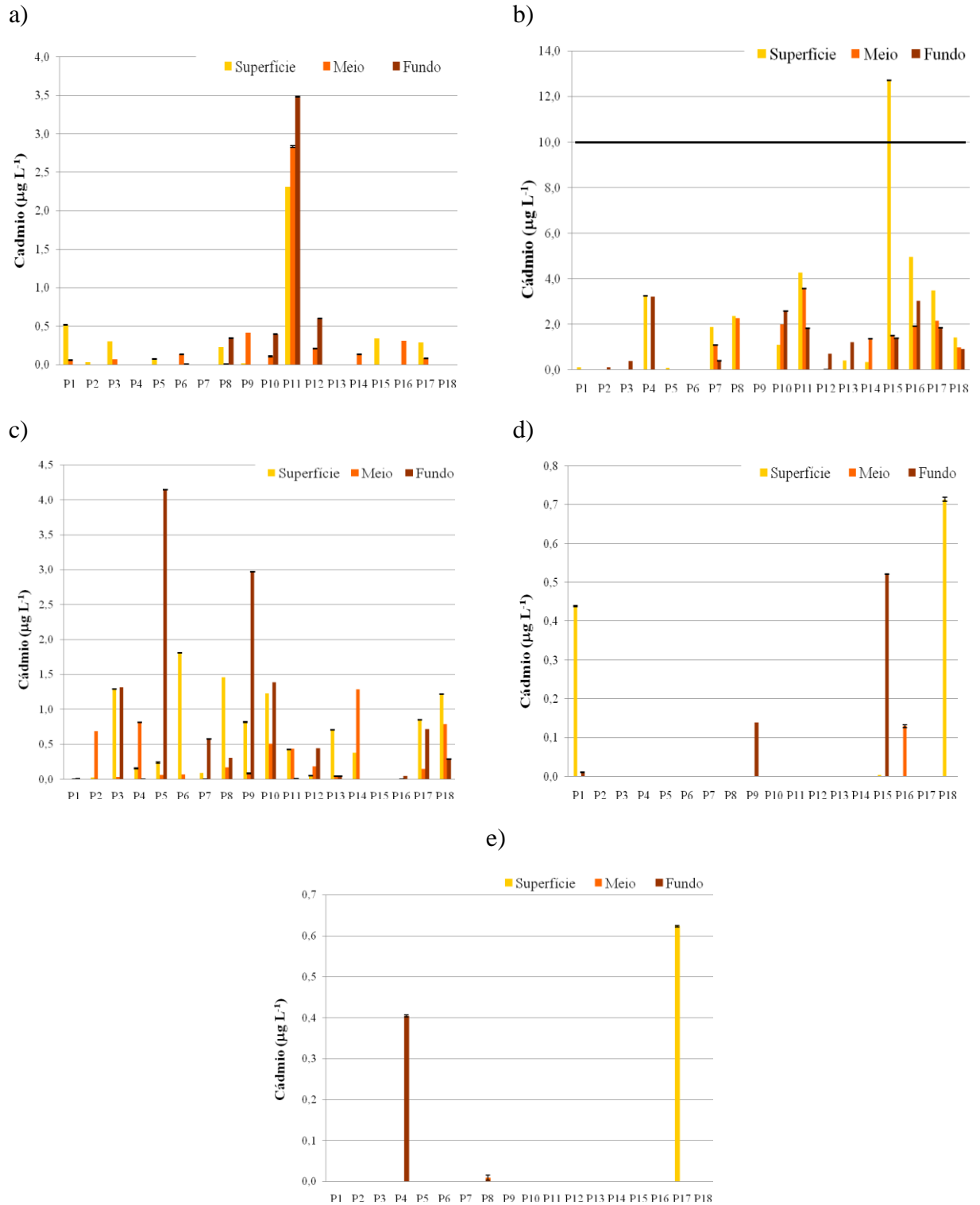
A concentração máxima permitida de chumbo para águas doces de classe 3 segundo resolução CONAMA (2005) é de  $33\mu\text{g L}^{-1}$ . Nos meses de fevereiro e agosto a concentração de Pb se manteve abaixo da concentração máxima permitida. Nos meses de abril e junho pode ser verificado pela Figura 5 (b, c), que a concentração aumentou em quase todos os pontos. Mas, a superfície ( $39\mu\text{g L}^{-1}$ ), meio ( $49\mu\text{g L}^{-1}$ ) e fundo ( $43\mu\text{g L}^{-1}$ ) do P4; superfície ( $44\mu\text{g L}^{-1}$ ) e fundo ( $37\mu\text{g L}^{-1}$ ) do P15; superfície ( $42\mu\text{g L}^{-1}$ ) e fundo ( $36\mu\text{g L}^{-1}$ ) do P16 do mês de abril e fundo ( $40\mu\text{g L}^{-1}$ ) do P9 do mês junho, a concentração de chumbo excedeu ao valor estipulado pelo CONAMA, ou seja, estava acima de  $33\mu\text{g L}^{-1}$ .

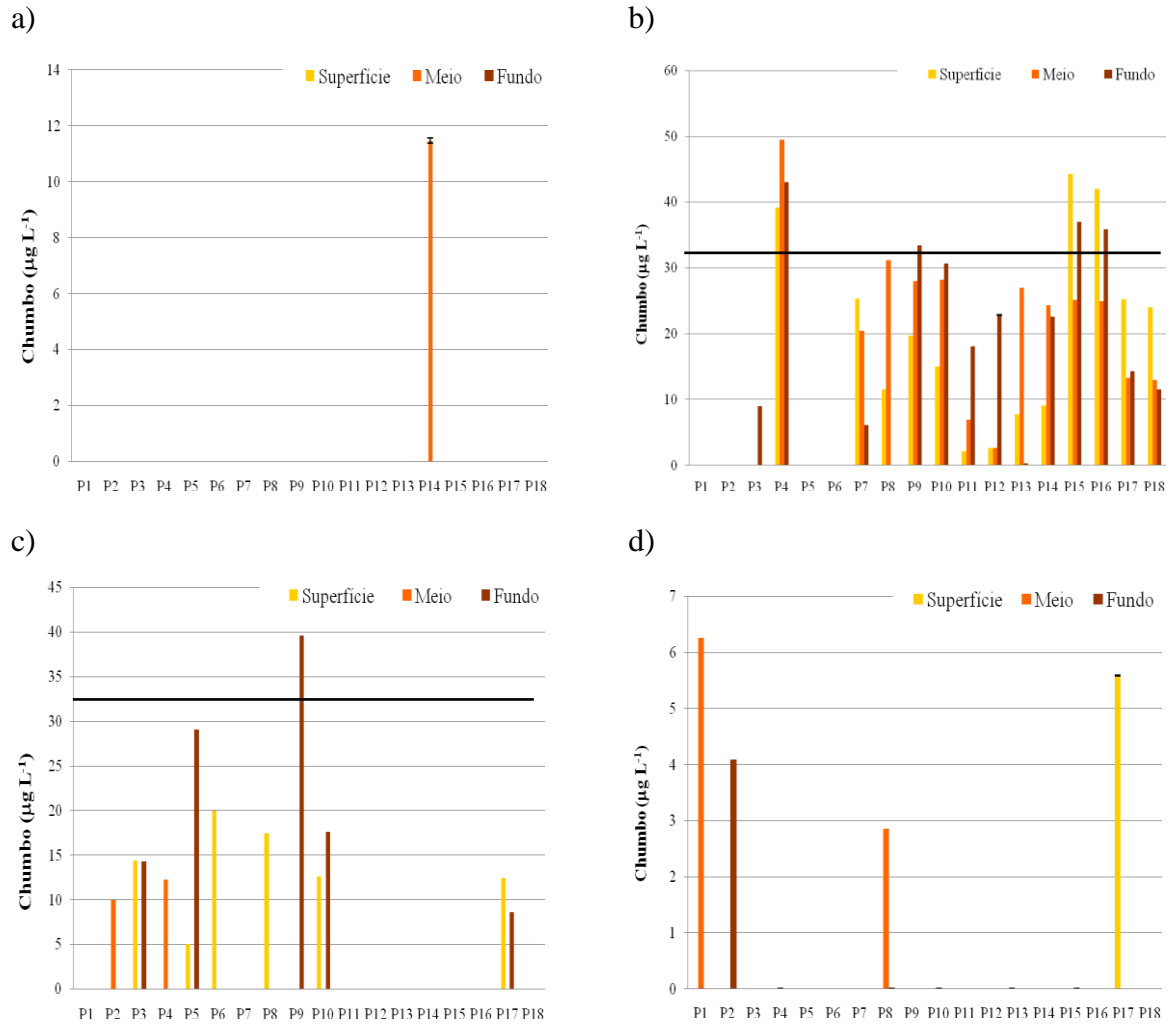
Semelhante ao mencionado para o Cd na estação chuvosa pode ter ocorrido a lixiviação do metal para os corpos d'água fazendo com que a concentração aumentasse nesses meses. Entretanto, no mês de agosto não foi detectado chumbo, demonstrando que ocorreu uma diluição ao longo do reservatório ou uma precipitação para os sedimentos.

A concentração máxima permitida de manganês para águas doces de classe 3 segundo resolução CONAMA (2005) é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

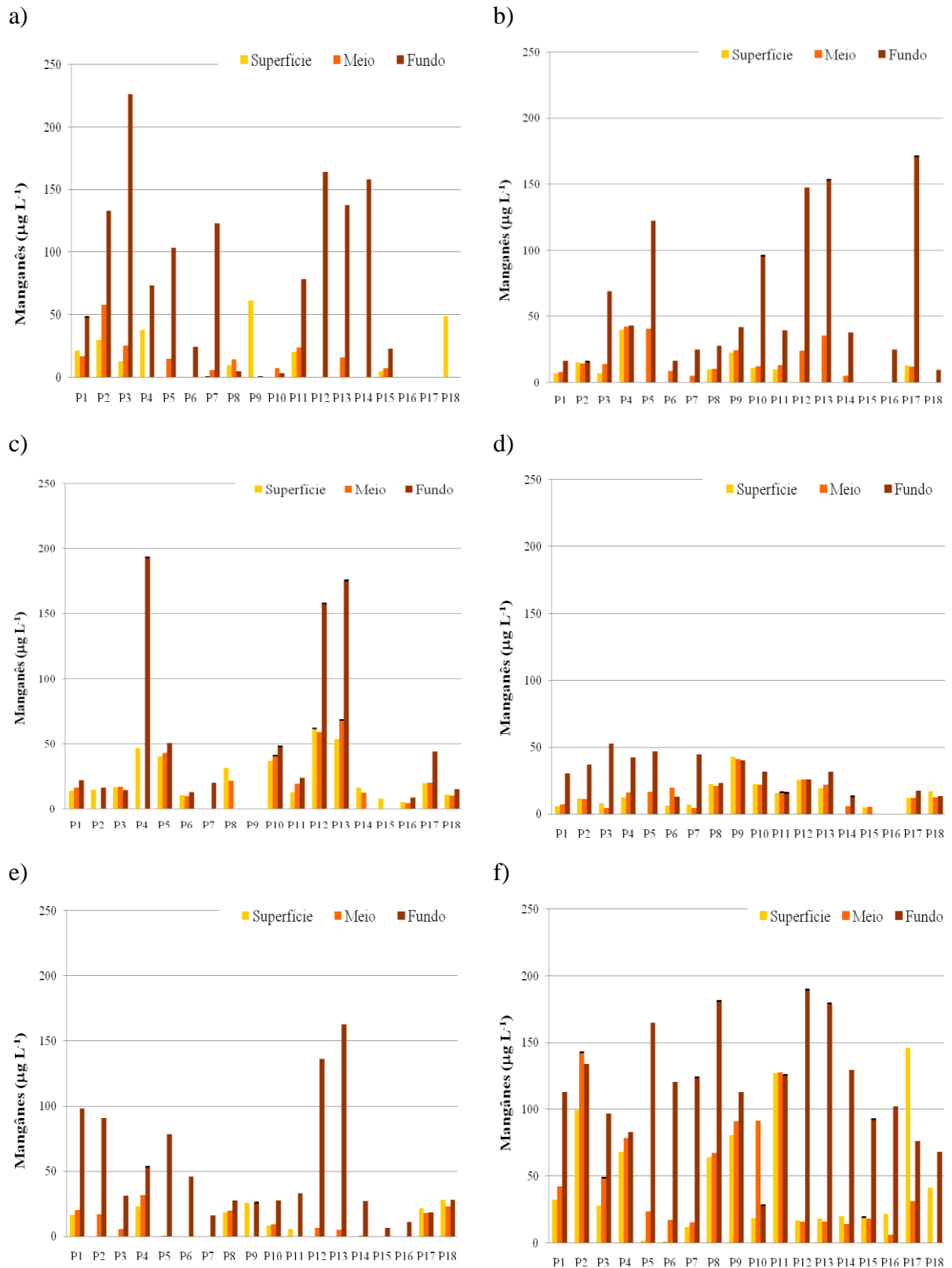
A concentração de manganês em todos os meses avaliados não excedeu o valor máximo permitido pela Resolução CONAMA (2005) (Figura 6), entretanto observa-se que no mês de junho (Figura 6 d) essa concentração diminuiu em todos os pontos, devido a estação seca. Pode-se inferir que durante a seca ocorre maior precipitação dos metais, conseqüentemente, há aumento da concentração no fundo do reservatório bem como no primeiro centímetro de sedimento (Figura 13).

Em um contexto geral, as baixas concentrações dos metais indicam a não influência antrópica no Reservatório de Furnas.





**Figura 5:** Concentração de chumbo em amostras de água, de 18 pontos da UHE Furnas. a) Fevereiro; b) Abril; c) Junho e d) Outubro, análise feita pelo GFAAS.



**Figura 6:** Concentração de manganês em amostras de água, de 18 pontos da UHE Furnas. a) Dezembro; b) Fevereiro; c) Abril; d) Junho; e) Agosto e f) Outubro, análise feita pelo GFAAS.

### 6.3.2 Determinação de metais em amostras de sedimento

A concentração de metais no ambiente natural varia amplamente, e em algumas áreas não afetadas pela atividade humana, pode alcançar níveis que em outros locais poderiam causar efeitos biológicos nos ecossistemas (PAINTER *et al.*, 1994, CHAPMAN *et al.*, 1999 apud NASCIMENTO, 2003).

Dessa forma, para avaliar a concentração de metais pode se utilizar valores de referência. A literatura registra uma compilação de dados para a obtenção de valores de referência, como os níveis de referência geológico global, NRGG, que comumente são valores médios mundiais de rocha sedimentar do tipo folhelho (“shale”) Tabela 10.

**Tabela 10:** Valores de referência globais. Concentração em mg Kg<sup>-1</sup> sobre peso seco.

	Rocha sedimentar tipo “shale”. Turekian e Wedepohl (1961)	Valores médios em amostras de sedimentos de lagos da Europa, USA e Canadá. Hakanson (1980)	Níveis de “background” em sedimentos no mar Kara, Oceano Ártico. Siegel e Kravitz (2001)	Valores médios em amostras de sedimento da UHE de Furnas (2009)
As	13	15	22	2
Cd	0,3	1,0	< 0,5	0,11
Co	19	30	23	9
Cu	45	50	30	19
Mn	850	–	–	330
Ni	68	70	51	23
Pb	20	70	17	22
Se	0,6	–	< 3	ND*
Zn	95	175	96	40

\*ND = não detectado

**Fonte:** adaptado de Nascimento (2003).

A avaliação dos efeitos da poluição por metais com base nos NRGG pode não ser satisfatória devido a presença de anomalias regionais na litologia (FÖRSTNER, 1977 apud NASCIMENTO, 2003). Entretanto, esta referência tem sido utilizada em vários estudos, pois ainda não se encontram valores de comparação para a concentração de metais em sedimentos em algumas áreas.

Outra referência de valor guia de qualidade de sedimento estabelecido pelo Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 1999) são os efeitos limiares: “*Threshold Effect Level*” – (TEL), que são valores abaixo dos quais efeitos tóxicos à biota

são improváveis; “*Probable Effect Level*” – (PEL), que são valores acima dos quais efeitos biológicos adversos são prováveis.

Um estudo feito por Nascimento (2003) demonstra a necessidade de buscar valores guias de qualidade para sedimentos no Brasil, visto que os trabalhos reportados na literatura buscam referências internacionais. Este estudo encontrou Valores de Referência Regional (VRR) para as bacias do Alto, Médio e Baixo Tietê.

Os valores de TEL, PEL, VRR e as concentrações médias dos metais nas amostras de sedimento da UHE de Furnas encontram-se na Tabela 11. Cabe lembrar que os valores de TEL, PEL e VRR apresentados na Tabela 11 são da camada superficial do sedimento e os valores encontrados da UHE de Furnas são a média da concentração da camada superficial do ano 2009.

**Tabela 11:** Valores de TEL, PEL (CCME,1999) e VRR (NASCIMENTO,2003). Concentração em mg Kg<sup>-1</sup> sobre peso seco.

	TEL	PEL	VRR	UHE Furnas
As	5,9	17	23	2
Cd	0,6	3,5	0,22	0,11
Co	–	–	22	9
Cu	36	197	52	19
Ni	18	36	39	23
Pb	35	91,3	42	22
Se	–	–	0,32	ND*
Zn	123	315	90	40

\*ND = não detectado

Fonte: do Autor

Cabe lembrar que o Valor de Referência Regional (VRR) é um valor de *background* das concentrações de metais no sedimento, ou seja, é um valor de concentração que seria naturalmente encontrado no local, em níveis anteriores à influência antrópica, considerando as características geológicas regionais.

No Brasil, não existem valores guia de qualidade de sedimentos regulamentados e validados por órgãos ambientais oficiais. Até o momento os estudos foram baseados apenas nas concentrações de contaminantes no sedimento, e alguns comparam os resultados das concentrações químicas com valores de referência (“background”).

A Resolução CONAMA 344/2004 estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras e dá outras providências. Para a classificação do material a ser dragado, foram definidos critérios

de qualidade, a partir de dois níveis, o nível 1 e o nível 2, que são os mesmos utilizados para o TEL e PEL.

No presente trabalho, a determinação dos metais As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn foi feita no primeiro centímetro dos 18 pontos do reservatório da UHE de Furnas MG (Compartimento Sapucaí) do mês de fevereiro de 2009. Para a determinação dos metais Cd e Pb utilizou-se o GFAAS e o ICP-MS; para o Mn utilizou-se FAAS e ICP-MS; e para os metais As, Co, Cu, Fe, Ni, Se e Zn utilizou-se o ICP-MS.

Em seguida, está a discussão dos resultados obtidos no perfil horizontal e também no perfil vertical dos sedimentos.

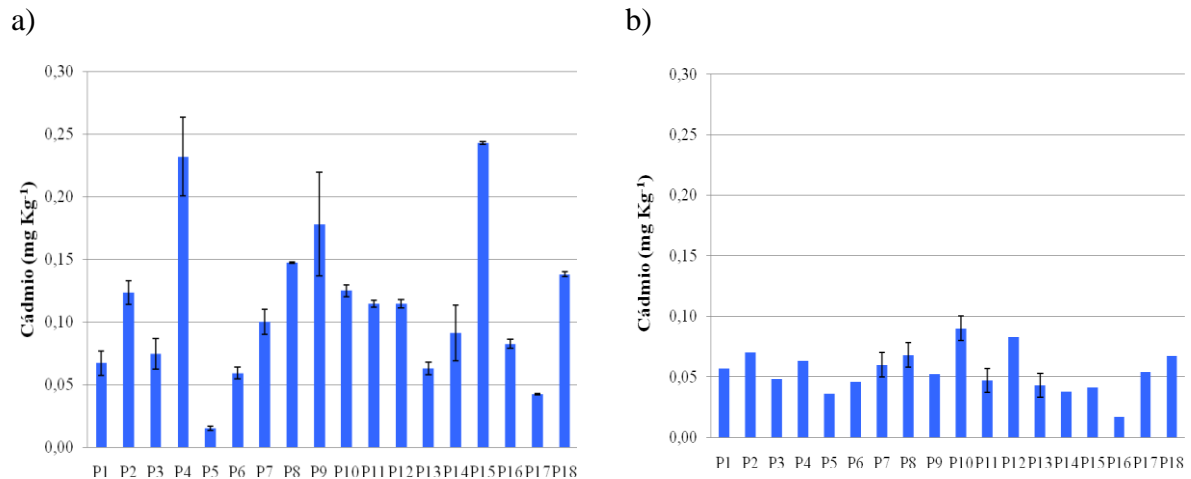
### **6.3.2.1 Metais no perfil horizontal**

#### **Cádmio**

Na Figura 7 estão apresentados os resultados obtidos com a GFAAS e a ICP-MS para determinação de cádmio. Observa-se que os valores da concentração para o ICP-MS foram sistematicamente menores, porém contraditoriamente, o teste de exatidão, empregando material certificado, para ambos foram aprovados (ver item 6.2.2).

Na avaliação do cádmio no perfil horizontal do sedimento, observou-se que os valores das concentrações são condizentes com os valores do NRRG e também estão entre os valores do TEL e PEL (Figura 7).

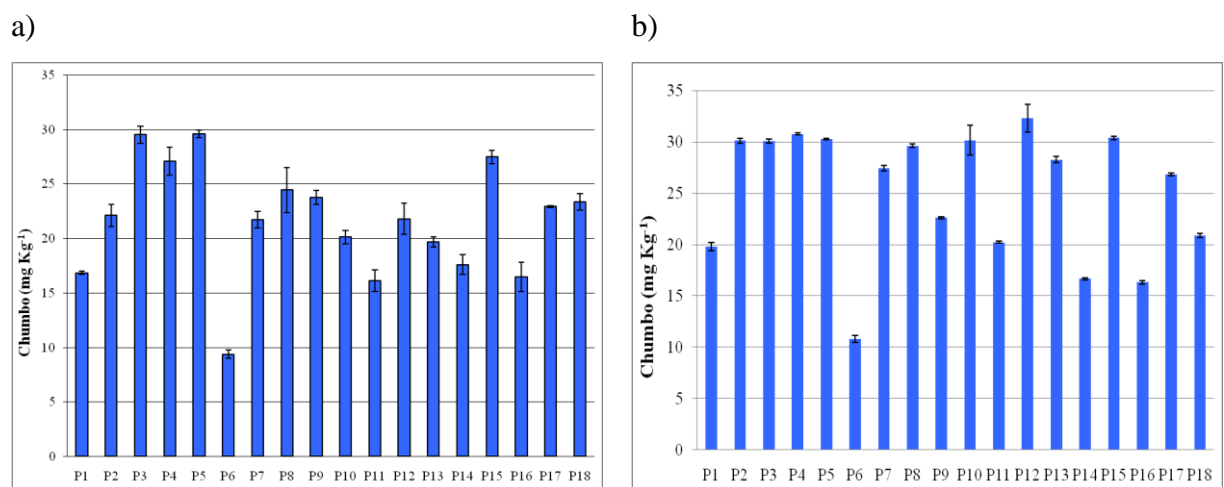
Pode-se observar que as tendências sazonais e espaciais das concentrações obtidas com ambas as metodologias empregadas, em todos os pontos, foram semelhantes.



**Figura 7:** Concentração de cádmio no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009. Técnicas: a) GFAAS e b) ICP-MS.

## Chumbo

Quando o chumbo foi analisado no perfil horizontal do sedimento pode se perceber que os valores estão condizentes com os valores do NRRG e também estão entre os valores do TEL, PEL e VRR. O chumbo foi determinado por GFAAS e ICP-MS como demonstrado na Figura 8 (a,b). Observa-se que não ocorreram discrepâncias entre os métodos quanto a concentração do chumbo.

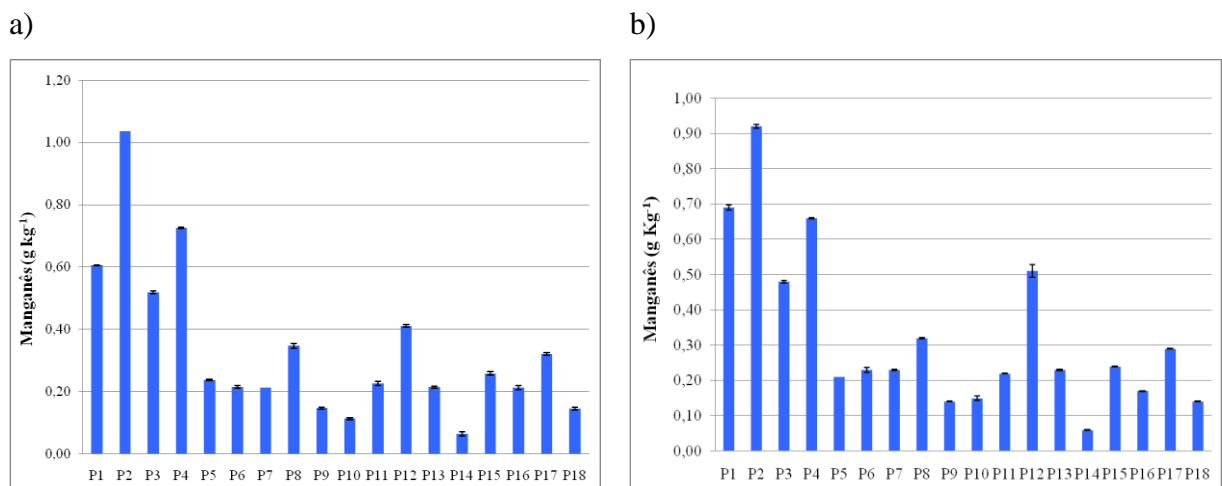


**Figura 8:** Concentração de chumbo no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009. Métodos: a) GFAAS e b) ICP-MS.

## Manganês

O manganês foi determinado por FAAS e ICP-MS como demonstrado na Figura 9. Observa-se que não ocorreram muitas discrepâncias entre os resultados obtidos com ambos os métodos.

Quando o manganês foi analisado no perfil horizontal do sedimento pode se perceber que os valores estão abaixo da média para a crosta terrestre segundo WEDEPOHL (1995). Entretanto, pode se verificar que nos primeiros quatro pontos ocorreram maiores concentrações de manganês. Este fato pode ser atribuído a influência antrópica, pois os pontos 1,2 e 4 são rios que passam por cidades do Sul de Minas Gerais como: Itajubá, Santa Rita, Pouso Alegre e Machado e no ponto 3 ocorre a junção dos pontos 1 e 2.



**Figura 9:** Concentração de manganês no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009. Métodos: a) FAAS e b) ICP-MS.

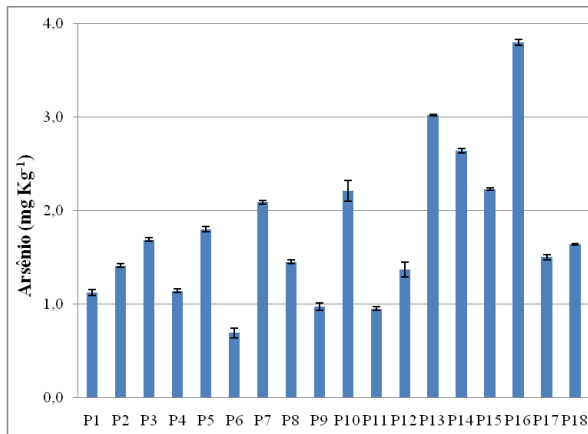
## Outros metais (As, Co, Cu, Fe, Ni, Se e Zn)

A princípio, o objetivo do presente trabalho foi a determinação de Cd, Pb e Mn no GFAAS e FAAS. Entretanto, devido ao equipamento de ICP-MS ser multielementar, fez-se a determinação de outros metais no sedimento com o intuito de aumentar a quantidade de dados sobre o reservatório de Furnas. Assim, em trabalhos futuros estes dados, poderão ser usados para comparação.

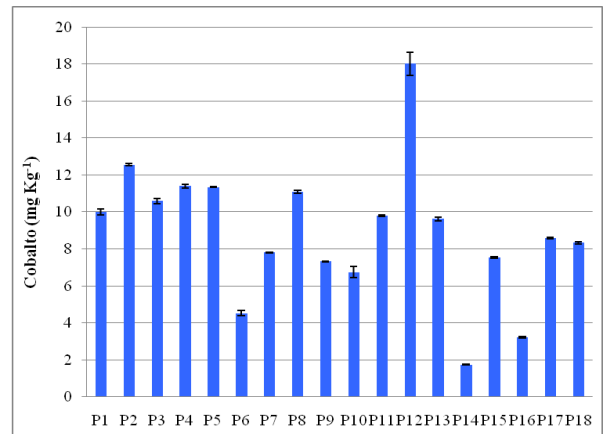
Observa-se na Figura 10 que as concentrações dos metais determinados pelo ICP-MS são condizentes com os valores do NRGG e também estão entre os valores do TEL e PEL, cabe mencionar que o selênio não foi detectado em nenhum ponto avaliado (Tabela 10 e 11).

Assim, estes valores de concentração dos metais demonstram que o sedimento não está poluído e possui características semelhantes a estudos feitos em outras áreas limnológicas (NASCIMENTO, 2003).

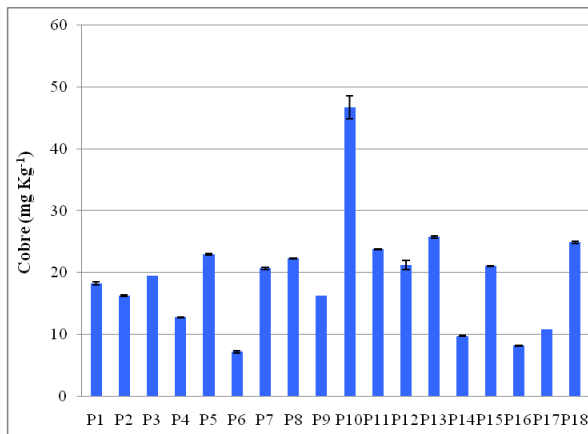
a)



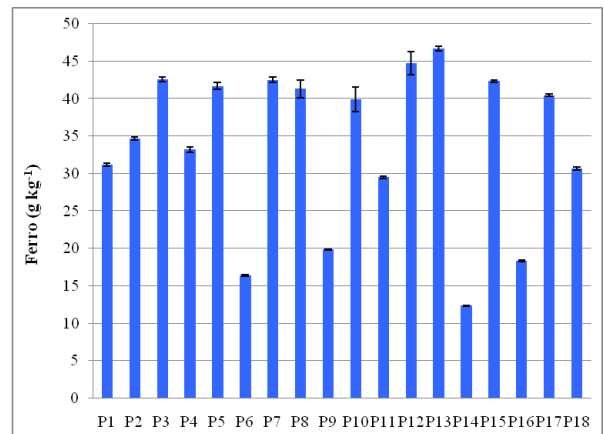
b)



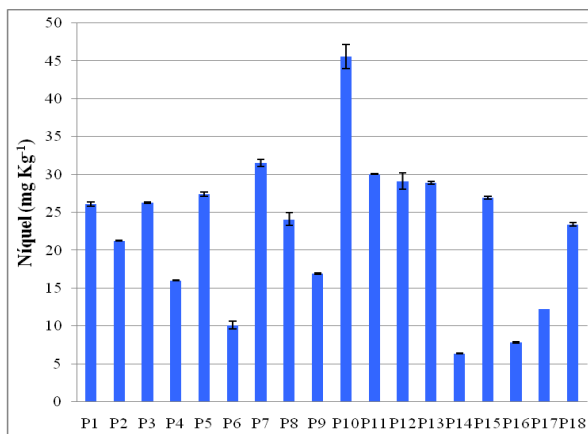
c)



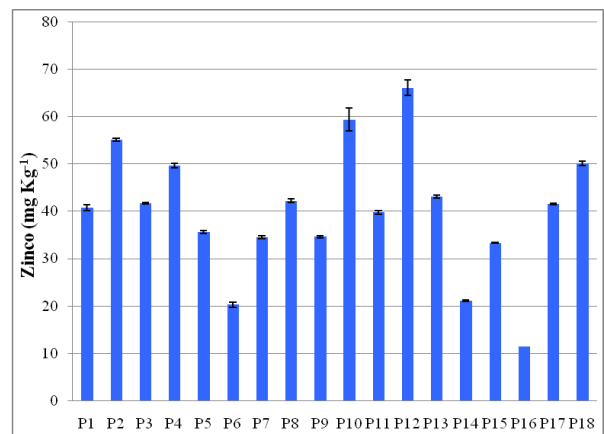
d)



e)



f)



**Figura 10:** Concentração dos metais As, Co, Cu, Fe, Ni, e Zn no primeiro centímetro do sedimento de fevereiro 2009, análise feita pelo ICP-MS.

### 6.3.2.2 Metais no perfil vertical

Para esse estudo foi dado ênfase aos pontos 1, 2 e 3, que consistem da entrada do Rio Verde (ponto 1), entrada do Rio Sapucaí (ponto 2) e da junção (ponto 3) desses dois principais contribuintes da área estudada (Figura 1). Há uma maior descarga de efluentes nesta região, isto justifica a maior atenção dada a estes pontos.

Foram feitas as determinações dos metais As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se e Zn no perfil vertical nos meses de fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro de 2009.

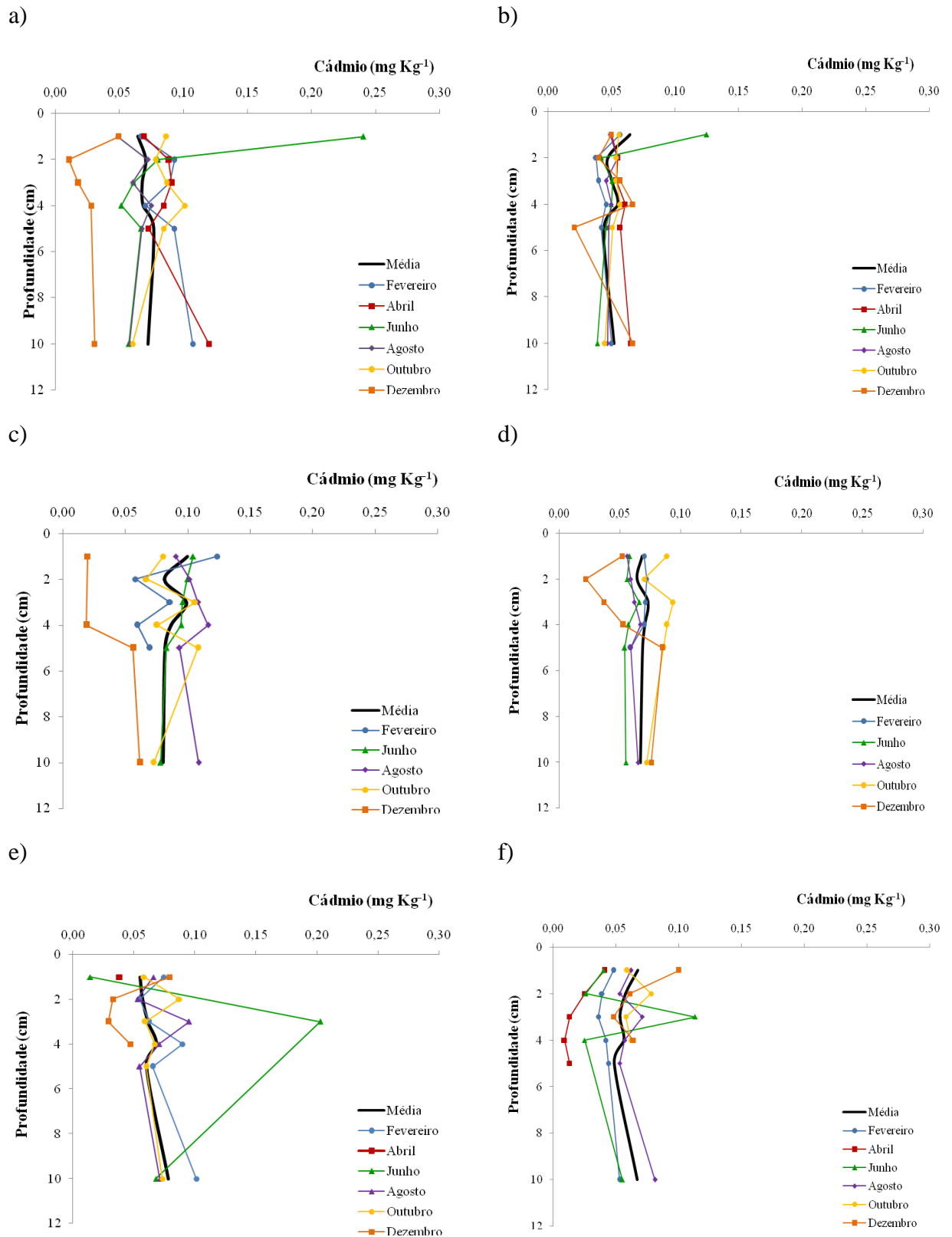
#### Cádmio

Pode se verificar que ao longo dos três pontos da represa, as concentrações médias de cádmio estiveram em torno de  $0,2 \text{ mg Kg}^{-1}$ , valor típico desse metal em sedimento (Tabela 10 e 11).

Na Figura 11 foram plotados os dados dos meses avaliados e feito uma média da concentração para se verificar o perfil do sedimento nos pontos 1, 2 e 3. Um fato importante é que o perfil obtido não apresentou estratificação, o que permite a inferência de que não há contribuição antrópica no ponto 1 (Figura 11(a, b)), portando o Cd tem origem autóctone.

No ponto 2 (Rio Sapucaí) foram observadas as maiores concentrações para cádmio. Cabe lembrar que o Rio Sapucaí, antes de desaguar no Reservatório de Furnas, passa por grandes cidades do Sul de Minas Gerais como: Itajubá, Santa Rita do Sapucaí e Pouso Alegre.

No ponto 3 (Junção) (Figura 11e) observou-se que, em média, as concentrações obtidas foram inferiores as dos pontos anteriores, tendo várias profundidades com teores não detectado, isto se justifica devido ao efeito de diluição, pois neste ponto a correnteza é menor e o volume de água maior.



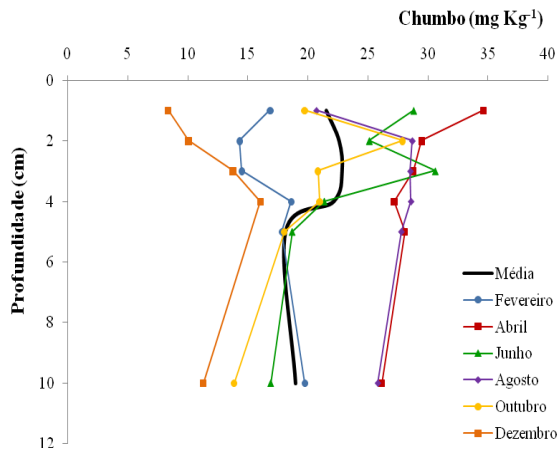
**Figura 11:** Concentração de cádmio no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, c) ponto 2 e f) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro. Análise feita pelo GFAAS (a, c, e) e dados do ICP-MS (b, d, f).

## Chumbo

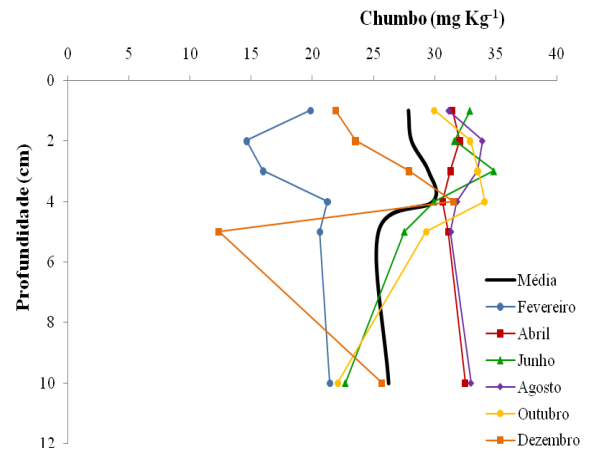
Para o chumbo ao longo dos três pontos da represa as concentrações médias estiveram entre 20 e 40 mg Kg<sup>-1</sup>, valor típico desse metal em sedimento (Tabela 10 e 11).

Na Figura 12 e nota-se uma diferença sazonal nítida no ponto 3 (Junção), principalmente durante os meses de Abril e Junho em que pode ser observado maiores concentrações na interface sedimento água diminuindo com a profundidade. Considerando que o ponto três se trata de uma área de baixa correnteza, pode se inferir que esteja ocorrendo deposição de material particulado contendo chumbo, proveniente de ambos os rios (pontos 1 e 2). Comportamento inverso foi observado no mês de Dezembro para os pontos 1 e 2 (Rios Verde e Sapucaí), é razoável supor que devido a maior correnteza pode ocorrer lixiviação dos metais presentes na interface sedimento/água.

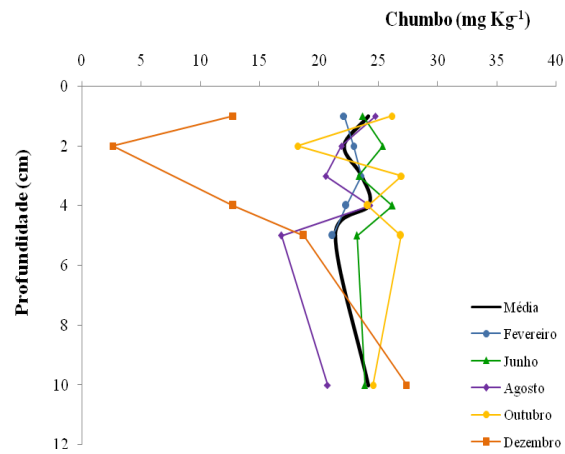
a)



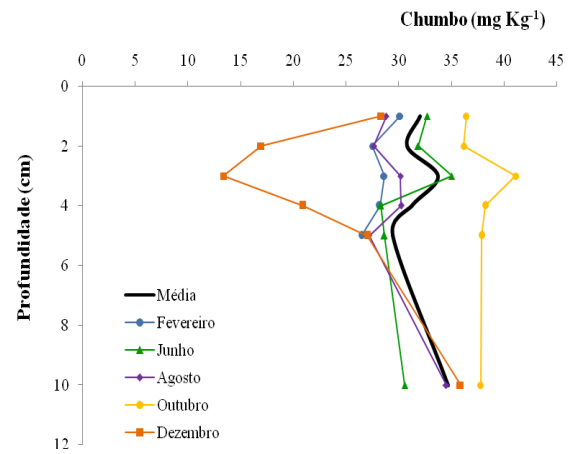
b)



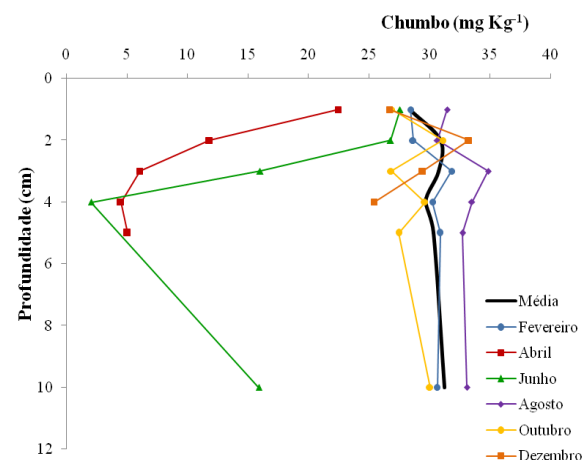
c)



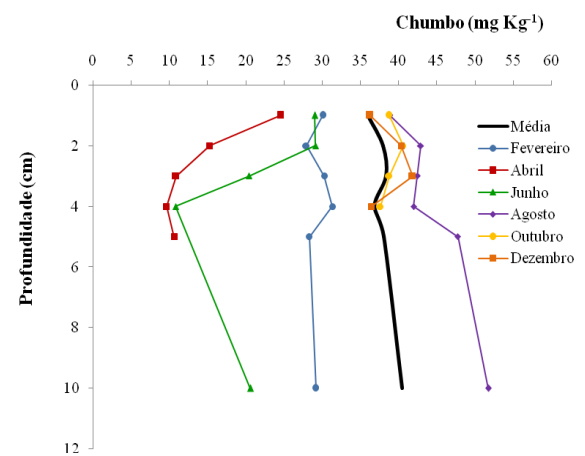
d)



e)



f)



**Figura 12:** Concentração de chumbo no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro. Análise feita pelo GFAAS (a, c, e) e dados do ICP-MS (b, d, f).

## Manganês

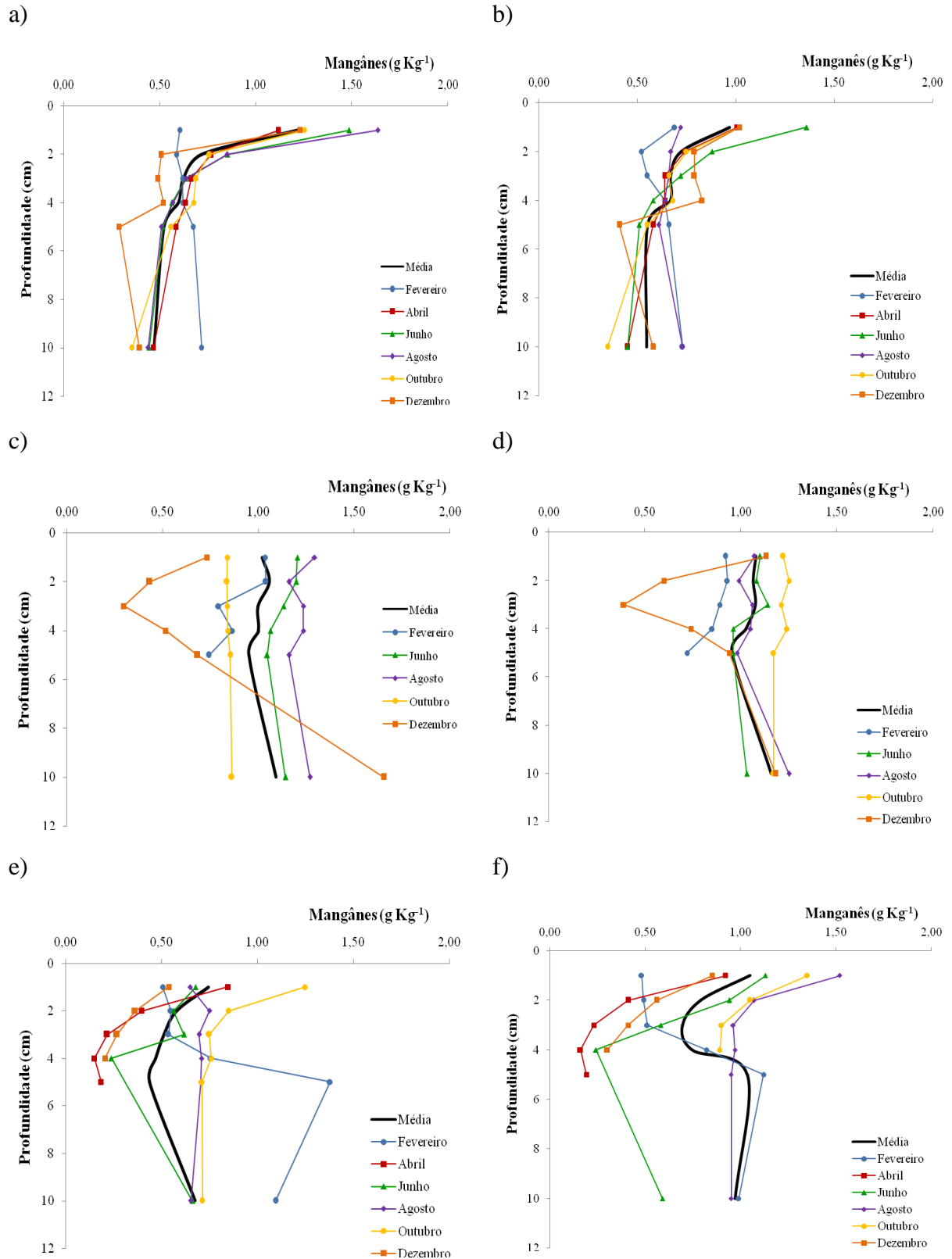
A avaliação do manganês foi realizada para verificar a disposição deste metal no sedimento, pois os metais constituintes da matriz cristalina dos minerais são indisponíveis, mas quando associados aos óxidos de ferro ou manganês são estáveis ou indisponíveis até que haja uma redução significativa no oxigênio dissolvido ou um aumento significativo na atividade biológica (HOROWITZ, 1995).

No sedimento, os metais e metalóides geralmente ocorrem ligados a óxidos de ferro e manganês por processos de adsorção. Os processos envolvidos são de co-precipitação e de co-reação com óxidos e hidróxidos de manganês e ferro, sulfetos, ácidos húmicos e argilominerais. Esses ligantes são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas, sendo a adsorção e dessorção dos metais controladas pelo Eh (potencial redox), pH e OD (oxigênio dissolvido) (BELZILE, 1989).

Portanto, pode se verificar que ao longo dos três pontos do reservatório, a concentração média de manganês foi  $0,33 \text{ g Kg}^{-1}$ , valor geralmente encontrado em sedimentos (WEDEPOHL, 1995; CASTAÑEDA, 2009).

Na Figura 13, foi feita a comparação entre as técnicas FAAS e ICP-MS para determinação de manganês. Observa-se que os valores da concentração foram próximos entre si. Portanto, verifica-se que as duas técnicas são eficientes para determinação de manganês em sedimentos.

Os perfis verticais para manganês foram os que apresentaram uma estratificação mais nítida principalmente no ponto 1 (Rio Sapucaí), onde nota-se maiores concentrações na superfície com diminuição em maiores profundidades. Outra vez pode-se inferir origem alóctone para esse metal.



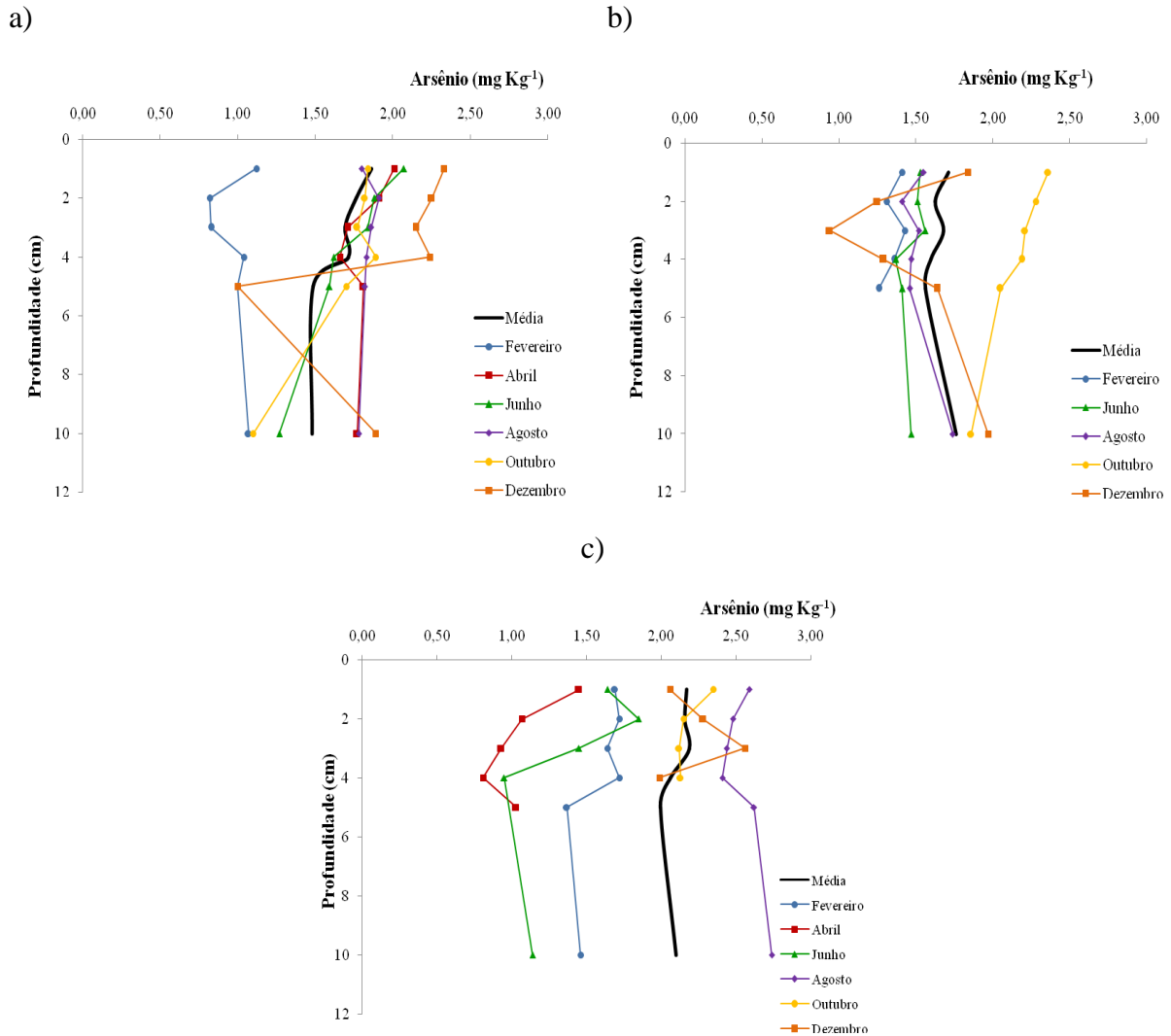
**Figura 13:** Concentração de manganês no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, c) ponto 2 e e) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro. Análise feita pelo FAAS (a, c, e) e dados do ICP-MS (b, d, f).

## Outros metais (As, Co, Cu, Fe, Ni, Se e Zn)

Conforme mencionado anteriormente, as análises em ICP-MS contemplaram uma maior quantidade de metais, cujos resultados estão apresentados a seguir.

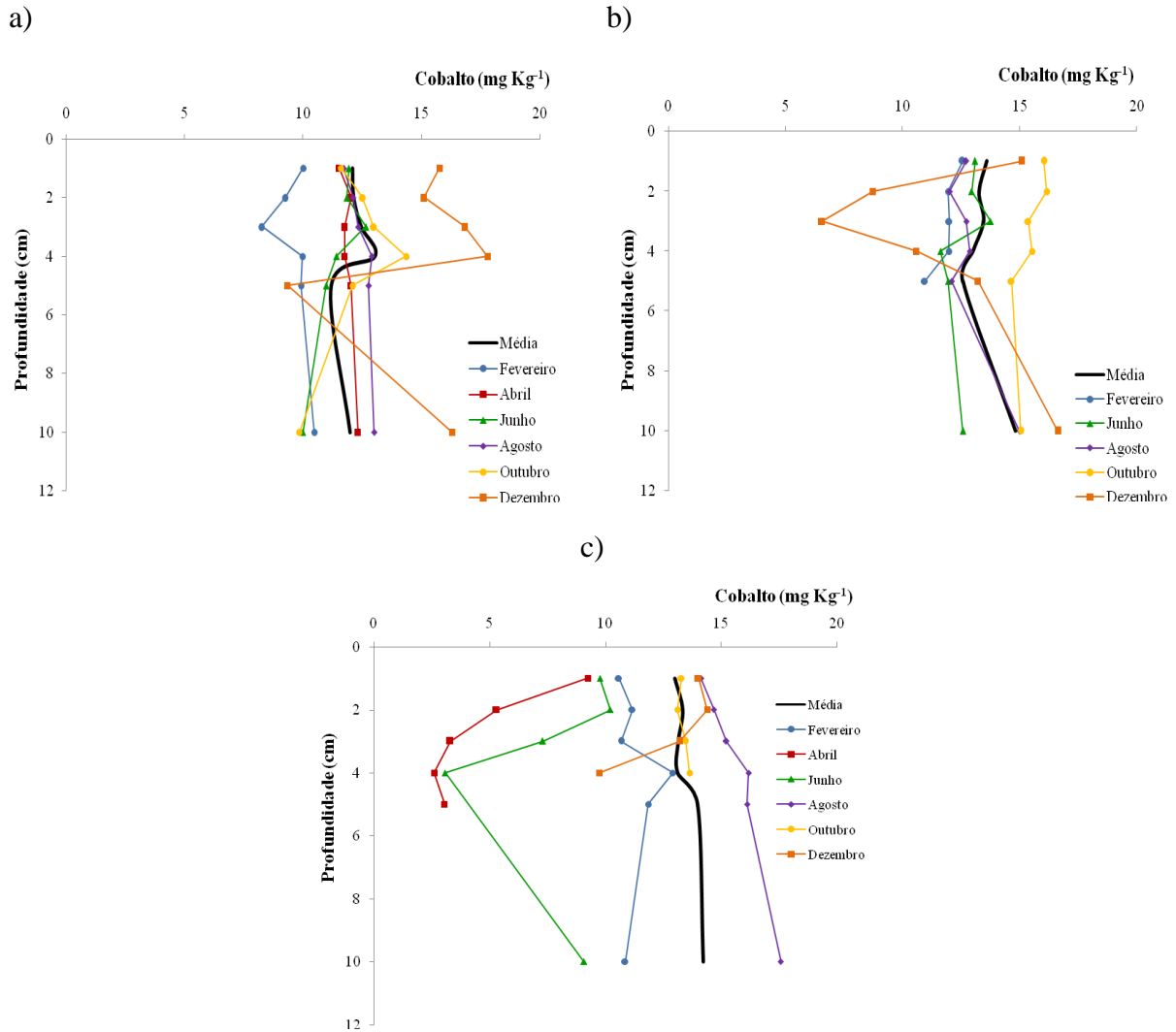
A concentração de As ao longo do perfil vertical dos três pontos do reservatório ficou em torno de  $2 \text{ mg Kg}^{-1}$ , este valor está abaixo dos tipicamente encontrados em sedimentos (Tabela 11).

É possível observar que o ponto 3 (junção dos rios) apresenta maior variabilidade tanto sazonal quanto no perfil vertical, esse fato pode ser atribuído à menor correnteza da água nesse ponto, o que pode propiciar estratificação. O mês de abril, no ponto 3, foi o que apresentou maiores diferenças no perfil vertical indicando uma possível troca de arsênio do sedimento para a coluna de água.



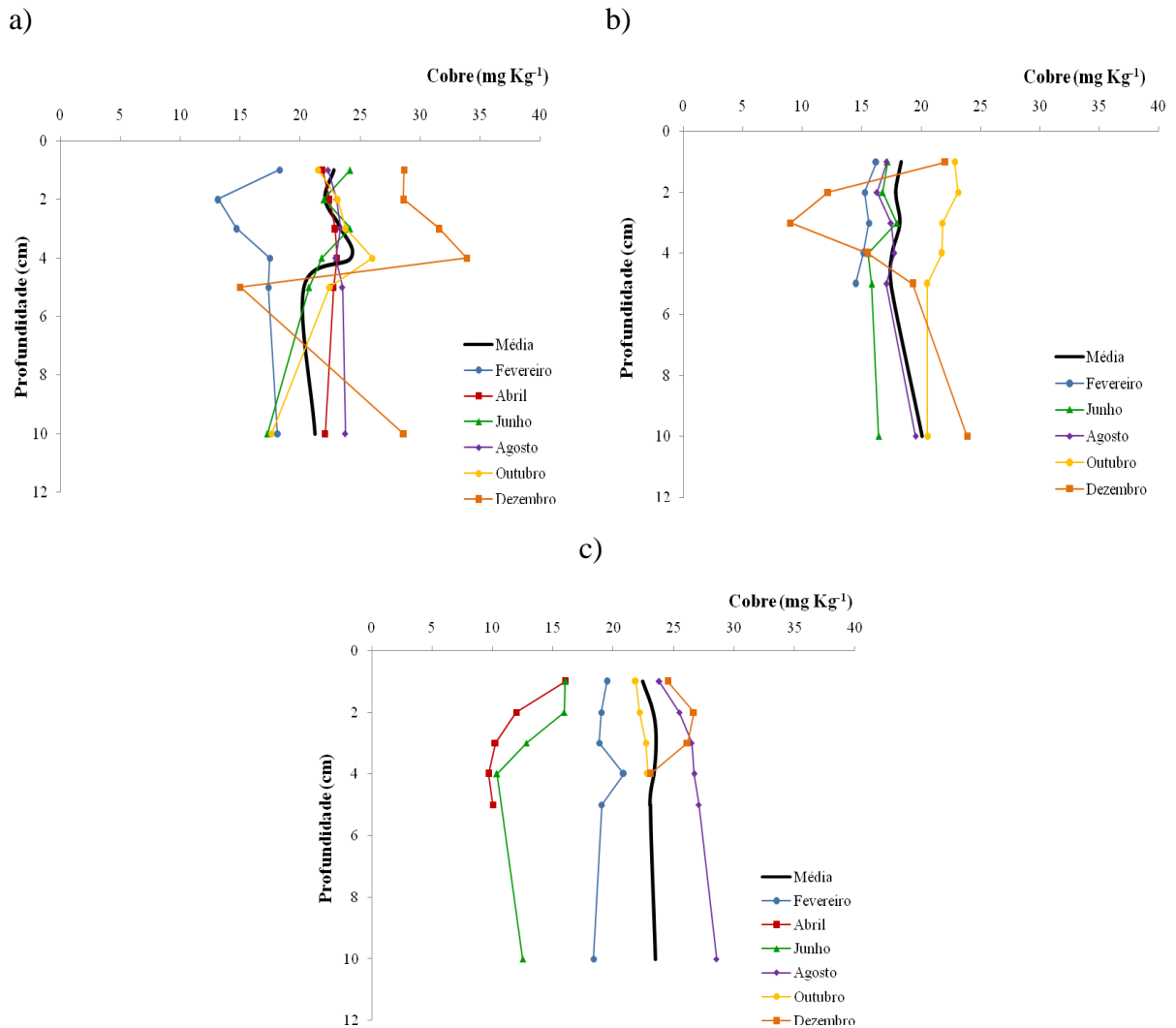
**Figura 14:** Concentração de arsênio no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP-MS.

Para o cobalto a concentração média no sedimento foi de  $9 \text{ mg Kg}^{-1}$  nos três pontos do reservatório, valor abaixo do encontrado em outros estudos (Tabela 10 e 11). Quando se avalia a Figura 15c do ponto 3 percebe-se que a concentração diminui da superfície para o fundo devido ao maior volume de água na junção dos rios (ver mês de abril), observando que nos meses de agosto, outubro e dezembro a concentração não diminuiu por não estar na estação chuvosa.



**Figura 15:** Concentração de cobalto no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP-MS.

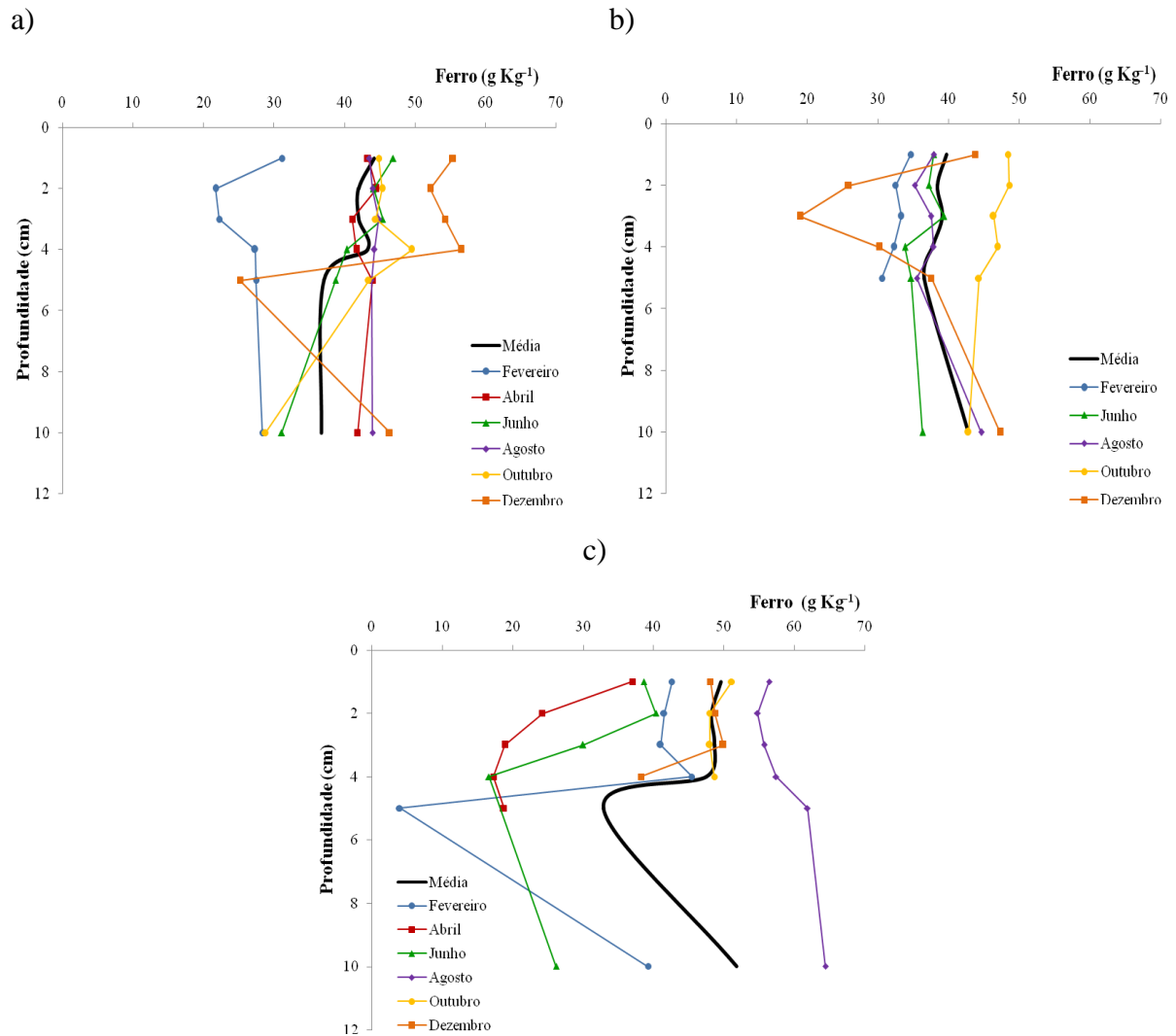
Nota-se para o cobre (Figura 16 a,b), nos pontos 1 e 2, que a concentração não varia muito ao longo do perfil vertical, também não houve variação sazonal. Somente no ponto 3 é possível notar uma diferença sazonal com menores concentrações na época da chuva devido ao efeito da diluição.



**Figura 16:** Concentração de cobre no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP-MS.

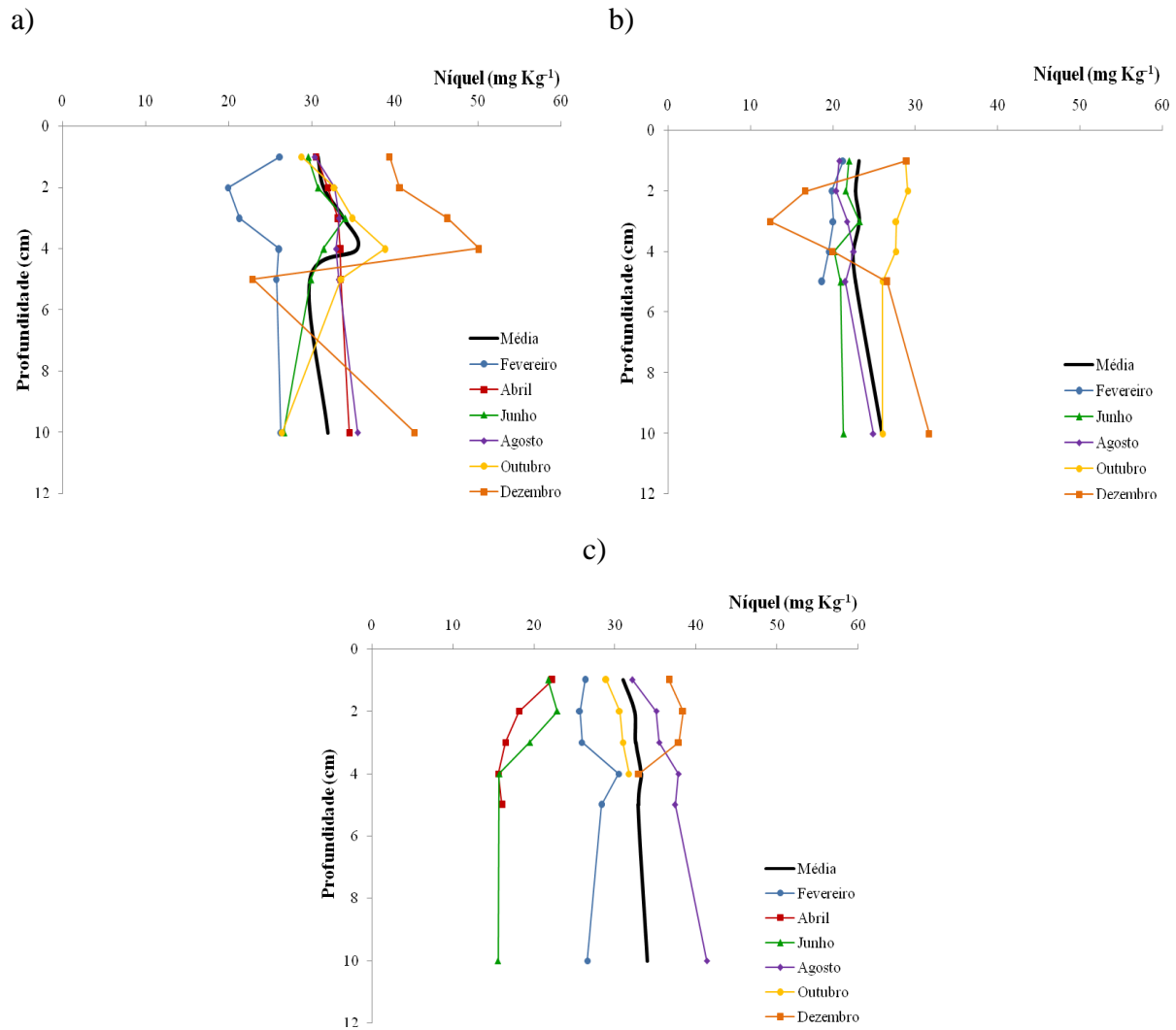
A avaliação do ferro, assim como do manganês, também foi realizada para verificar a disposição deste metal no sedimento.

Assim pode se verificar que ao longo dos três pontos do reservatório a concentração média de ferro foi de 34 g Kg<sup>-1</sup> valor geralmente encontrado em sedimentos (WEDEPOHL, 1995; CASTAÑEDA, 2009).



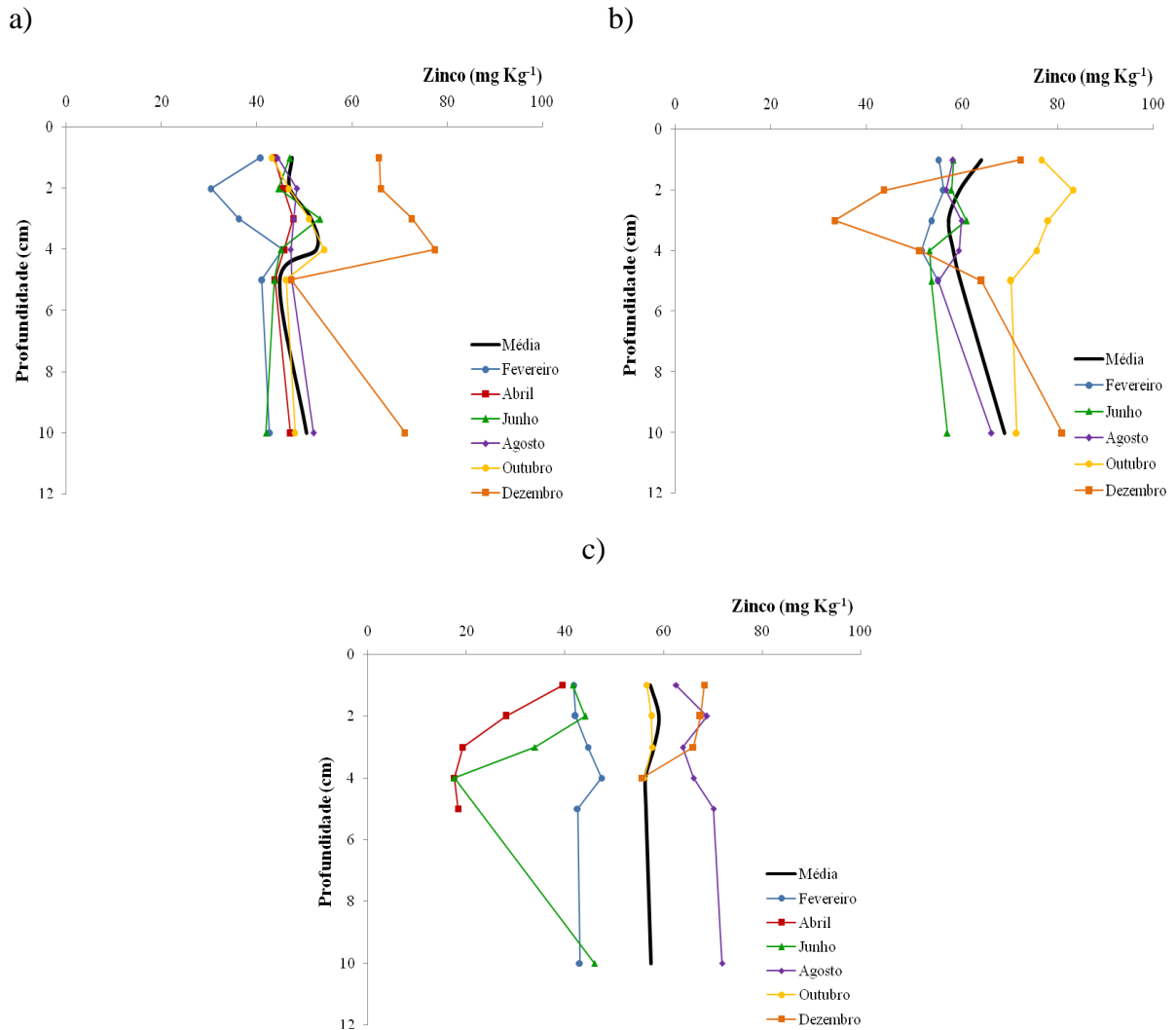
**Figura 17:** Concentração de ferro no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP-MS.

Para Ni, as concentrações no ponto 1 estão maiores que no ponto 2 (Figura 18a-b). No ponto 3 percebe-se que as concentrações se diluem na estação chuvosa e se concentram na estação seca (Figura 18c). A concentração média de níquel foi  $23 \text{ mg Kg}^{-1}$ , este valor está abaixo do encontrado por VRR e entre o TEL e PEL (Tabela 10 e 11).



**Figura 18:** Concentração de níquel no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP-MS.

A concentração média de zinco foi de 40 mg Kg<sup>-1</sup> (Tabela 10 e 11) e também são condizentes com o ambiente estudado.



**Figura 19:** Concentração de zinco no perfil vertical com a média da concentração dos pontos: a) ponto 1, b) ponto 2 e c) ponto 3, dos meses fevereiro, abril, junho, agosto, outubro e dezembro, análise feita pelo ICP-MS.

## 7 CONCLUSÃO

O preparo de amostras utilizando o forno de micro-ondas se mostrou eficiente para a determinação de metais, o que pode ser observado com os testes de exatidão empregando material certificado, e também com os valores de precisão adequados.

Pode se observar que aplicando duas técnicas diferentes para determinar os metais os valores foram condizentes entre si e também com os valores de referência geralmente encontrados em sedimentos.

As concentrações dos metais avaliados nas amostras de sedimento foram condizentes com os valores de referência do NRRG, TEL e PEL (CCME, 1999) e semelhantes aos valores encontrados no Rio Tietê por Nascimento (2003).

Verificou-se também que houve diferenças na concentração dos metais entre as estações seca e chuvosa ocorrendo uma diluição de todos os metais na estação chuvosa principalmente no ponto 3.

As maiores concentrações no sedimento foram observadas no ponto 2, entrada do Rio Sapucaí, o que pode estar relacionado com a contribuição de descarte das grandes cidades por onde passa o Rio.

Observou-se que a relação entre a água e o sedimento entre os três pontos analisados para os metais Cd, Pb e Mn no perfil vertical foram condizentes entre si no que diz respeito a concentração nos pontos e a concentração na superfície do sedimento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, O. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc + Pd + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> chemical modifier. **Talanta**, v. 65, n. 3, p. 672-677, 2005.

ALVES, F. L. **Emprego da amostragem de suspensão na determinação de metais em amostras antárticas e de sedimento de rio por espectrometria de absorção atômica com chama**. 2001.114 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Alum sludge in the aquatic environment**. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, p. 224,1991.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 638-643, 1997.

BALDANTONI, D. et al. Assessment of macro and microelement accumulation capability of two aquatic plants. **Environmental Pollution**, v. 130, n. 2, p. 149-156, 2004.

BELZILE, N.; LECOMTE, P.; TESSIER, A. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. **Environmental Science e Technology**, v. 23, n. 8, p. 1015-1020, 1989.

BETTIOL, C. et al. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 5, p. 1140-1151, 2008.

BRENNER, I. B; TAYLOR, H. E. A Critical Review of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for Geoanalysis, Geochemistry, and Hydrology. Part I. Analytical Performance. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 5, p. 355-367, 1992.

BROUSSEAU, P. et al. Flow cytometry as a tool to monitor the disturbance of phagocytosis in the clam *Mya arenaria* hemocytes following in vitro exposure to heavy metals. **Toxicology**, v. 142, n. 2, p. 145-156, 2000.

BUTLER, B. A.; RANVILLE, J. F.; ROSS, P. E. Direct versus indirect determination of suspended sediment associated metals in a mining-influenced watershed. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 5, p. 1218-1231, 2008.

CALI, J. P.; MARSH, K. N. An annotated bibliography on accuracy in measurement. **IUPAC**, v. 55, n. 6, p. 907-930, 1983.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life** 1999. Disponível em: <http://www.ccme.ca/about/>. Acesso em: 25 nov. 2009.

CARVALHO, L. M. et al. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 261-269, 2004.

CASTAÑEDA, B. V. et al. Distribution and partitioning of iron, zinc, and arsenic in surface sediments in the Grande River mouth to Cuitzeo Lake, Mexico. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 261-269, 2004.

Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Defesa do Meio Ambiente (SP). Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 2004. São Paulo, 2005

COELHO, N. M. M. **Pré-concentração e determinação de selênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de análise por injeção em fluxo**. 1995. 159 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

COL, J. A. **Desenvolvimento de método analítico com emprego da espectrometria de absorção atômica para a determinação de Cd, Fe, Pb e Zn em amostras de interesse alimentício**. 2008. 69 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 344, 25 de março de 2004**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm? codlegitipo=3>>. Acesso em: 27 out. 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm? codlegitipo=3>>. Acesso em: 08 out. 2009.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

DELGADO, P. S. **Variação sazonal e espacial da comunidade fitoplanctônica do reservatório de Furnas, município de Guapé (MG)**. 1999. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

EL BILALI, L. et al. Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 9, p. 1171-1181, 2002.

EUROPEAN SEDIMENT RESEARCH NETWORK. **The opinion of SedNet on environmentally, socially and economically viable sediment management**. p. 8, 2003. Disponível em: <[http://www.sednet.org/download/SedNet\\_research\\_priorities\\_soil\\_research\\_Clusters.pdf](http://www.sednet.org/download/SedNet_research_priorities_soil_research_Clusters.pdf)>. Acesso em: 10 abr. 2010.

FERNÁNDEZ, S. et al. Monitoring trace elements (Al, As, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in deep and surface waters of the estuary of the Nerbioi-Ibaizabal River (Bay of Biscay, Basque Country). **Journal of Marine Systems**, v. 72, n. 1-4, p. 332-341, 2008.

FIGUEIREDO, E. C. et al. A Homemade Autosampler/Injector Commutator for Flow Injection Analysis. **Journal of Automated Methods and Management in Chemistry**, p. 1-4, 2006

HART, B.; Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. **Hydrobiologia**, v. 91, p. 299-313, 1982.

HOROWITZ, A. J. et al. A summary of the effects of mining and related activities on the sediment-trace element geochemistry of Lake Coeur d'Alene, Idaho, USA. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 52, n. 1-2, p. 135-144, 1995.

INGLE JR, J. D.; CROUCH, S.R. **Spectrochemical Analysis**. New Jersey: Prentice-Hall, 1988.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. p. 14. Mar. 2003.

JESUS, H. C. et al. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

JIMÉNEZ, M. S.; GÓMEZ, M. T.; CASTILLO, J. R. Multi-element analysis of compost by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 1141-1148, 2007.

KARA, D.; FISHER, A.; HILL, S. J. Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy. **Analyst**, v. 130, n. 11, p. 1518-1523, 2005.

KRUG, F. J. (Org.). **Métodos de decomposição de amostras**. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 2003.

KUEHNER, E. C. et al. Production and analysis of special high-purity acids purified by sub-boiling distillation. **Analytical Chemistry**, v. 44, n. 12, p. 2050-2056, 1972.

LIMA, I. V.; PEDROZO, M. F. M. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos**. Cadernos de Referência Ambiental. Salvador: CRA, 2001.

LIMA, M. C. et al. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.

MAGALHÃES, C. E. C. **Emprego de técnicas espectroscópicas de análise para a determinação de alumínio e selênio em amostras alimentícias/ambientais na forma líquida ou em suspensões**. 2000.113f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

MAHAN, B. H. **Química: um curso universitário**. São Paulo: Edgard Blucher, 1995. p. 396 – 452.

MARTINS, I.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do manganês e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental. v. 7, Salvador: CRA, 2001.

MENDIL D.; ULUÖZLÜ, Ö. D. Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 739-745, 2007.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Application of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemistry Society Reviews**, v. 20, n. 1, p. 1-47, 1991.

MOURA, F. A. L. **Avaliação da digestão de amostras de piche assistida por radiação de microondas e determinação de metais por ICP OES**. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

MOZETO, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; JARDIM, W. F. **Métodos de coleta, análises físico químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce**. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006.

MYÖHÄNEN, T. et al. Simultaneous determination of As, Cd, Cr and Pb in *aqua regia* digests of soils and sediments using electrothermal atomic absorption spectrometry and fast furnace programs. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 11, p. 1681-1688, 2002.

NAMIÉSNIK, J. Trends in environmental analytics and monitoring. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 2-3, p. 221-269, 2000.

NASCIMENTO, M. R. L. **Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais e Metalóides em Sedimentos Limnicos e Fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, SP.** 2003. 103 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

OLIVEIRA, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais**. 2007. 172 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Elementos traço na nutrição e saúde humanas**. São Paulo: Editora Roca, 1998.

OTERO, X. L.; HUERTA-DIAZ, M. A.; MACÍAS, F. Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the Ría of Ortigueira (mafic and ultramafic areas, NW Iberian Peninsula). **Environmental Pollution**, v. 110, n. 2, p. 285-296, 2000.

PADIAL, P. R. **Qualidade, heterogeneidade espacial e biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano eutrofizado (Reservatório Guarapiranga, SP)**. 2008. 109f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PAGNANELLI, F. et al. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. **Environmental Pollution**, v. 132, n. 2, p. 189-201, 2004.

PEREZ-SANTANA, S. et al. Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1545-1553, 2007.

PETERS, F. T.; DRUMMER, O. H.; MUSSHOF, F. Validation of new methods. **Forensic Science International**, v. 165, p. 216-224, 2007.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traços em amostras ambientais por ICP OES**. 2005.90f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PINTO-COELHO, R. M.; CORGOSINHO, P. H. Alterações na estrutura do zooplâncton em resposta a um gradiente de trofia no reservatório de Furnas, Minas Gerais. In: **Anais do VII SEMINÁRIO DE ECOLOGIA**, 8, p.1173-118,1998.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. São Paulo: McGraw - Hill, 1994. v. 2, p. 1048-1060.

SÁ JUNIOR, W. P. et al. **Programa de monitoramento limnológico**. Caracterização limnológica do reservatório da Usina Hidroelétrica de Furnas. Estação de Hidrobiologia e Piscicultura de Furnas, 1996.

SALBU, B.; STEINNES, E. **Trace elements in natural waters**. Boca Raton: CRC, 1995.

SARACOGLU, S.; SOYLAK, M.; ELCI, L. Separation/preconcentration of trace heavy metals in urine, sediment and dialysis concentrates by coprecipitation with samarium hydroxide for atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 59, n. 2, p. 287-293, 2003.

SARAIVA, V. K. et al. Avaliação da qualidade de sedimentos – Estudo de caso: Sub-Bacia do Ribeirão Espírito Santo, afluente do Rio São Francisco. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 1995-2002, 2009.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do Metabolismo do Cobre no Homem. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SENKAL, B. F. et al. The synthesis of new polymeric sorbent and its application in preconcentration of cadmium and lead in water samples. **Talanta**, v. 72, n. 3, p. 962-967, 2007.

SEIXAS, T. G. et al. Distribuição de selênio em organismos marinhos da Baía de Guanabara/RJ. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 554-559, 2007.

SILVA, A. F. **Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GFAAS e ETV – ICP MS**. 2004. 124 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SILVA, M. R. C. **Estudo de sedimentos da bacia hidrográfica do Moji-Guaçu, com ênfase na determinação de metais**. 2002. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade São Paulo, São Carlos, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7. ed. Flórida: Sauders College Publishing, 1996, p. 456.

STORELLI, M. M. et al. Trace elements in loggerhead turtles (*Caretta caretta*) from the eastern Mediterranean Sea: overview and evaluation. **Environmental Pollution**, v. 135, n. 1, p. 163-170, 2005.

SUTTON, K. L.; CARUSO, J. A. Liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 856, n. 1-2, p. 243-258, 1999.

TESSIER, A. et al. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 3, p. 387-404, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**. Acid digestion of sediments, sludges and soils. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sam/method17.htm>>. Acesso em: 16 out. 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A**. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007. Disponível em: <[http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3\\_series.htm](http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm)>. Acesso em: 16 out. 2009.

VALCARCEL, M.; CASTRO, L. M. D. **Análisis por inyección en flujo**. Cordoba: Implenta San Pablo, 1984.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. B. **Modern methods for trace element determination**. Chichester: John Wiley & Sons, 1997.

VENEZUELA, T. C. **Determinação de contaminantes metálicos (metal tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo**.

2001.96 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001.

VIEIRA, E. C. et al. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, v. 29, n. 4, p. 547-553, 2005.

VILE, M. A.; WIEDER, R.K.; NOVAK, M. 200 years of Pb deposition throughout the Czech Republic: patterns and sources. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 1, p. 12-21, 2000.

WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta**, v. 7, n. 2, p. 108-117, 1955.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 7, p. 1217-1232, 1995.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WERNECK LIMA, J. E. F. et al. Desenvolvimento e verificação de métodos indiretos para a estimativa da erodibilidade dos solos da bacia experimental do Alto Rio Jardim – DF. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 8, n. 2, p. 23-36, 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Fifty-Third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. WHO Technical Report Series 896, Geneva, Switzerland, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Manganese and its compounds**. Conside International Chemical Assessment Document n° 12, Geneva, 1999.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Manganese**. Environmental Health Criteria 17, Geneva, 1981.

WREN, C.D., STEPHENSON, G.L. The effect of acidification on the accumulation and toxicity of metals to freshwater invertebrates. **Environmental Pollution**, v. 71, n. 2-4, p. 205-241, 1991.

XIANGDONG, L. et al. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 12, n. 1, p. 17-25, 2000.