



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



**Fagner Moreira de Oliveira**

**Avaliação da adsorção de metais em sedimentos de amostras  
coletadas no reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas**

**Alfenas/MG**  
**2013**

**Fagner Moreira de Oliveira**

**Avaliação da adsorção de metais em sedimentos de amostras  
coletadas no reservatório da Usina Hidrelétrica 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

**Alfenas/MG  
2013**

Oliveira, Fagner Moreira de  
Avaliação da adsorção de metais em sedimentos de amostras  
coletadas no reservatório da usina hidrelétrica de Furnas / Fagner  
Moreira de Oliveira. - 2013.  
47 f. -

Orientador: Pedro Orival Luccas  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de  
Alfenas, Alfenas, MG, 2013.  
Bibliografia.

1. Sedimentos Geológicos. 2. Metais - Adsorção. 3. Limnologia. I.  
Luccas, Pedro Orival. II. Título.

CDD: 551.48

**Fagner Moreira de Oliveira**

**Avaliação da adsorção de metais em sedimentos de amostras  
coletadas no reservatório da Usina Hidrelétrica 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 Alfnas. Área de  
Concentração: Química Analítica.

Aprovada em 22/07/2013

Professor Dr.: Pedro Orival Luccas  
Instituição: Universidade Federal de Alfnas

Assinatura:



Professor Dr.: Boaventura Freire dos Reis  
Instituição: Universidade de São Paulo

Assinatura:



Professora Dra.: Cristiana Schmidt de Magalhães  
Instituição: Universidade Federal de Alfnas

Assinatura:



Dedico a minha esposa, Mônica, e aos meus filhos, Luiz Felipe e Júlia Maria.

Aos meus pais, Luiz e Eulália, e ao meu irmão, Luiz Fernando, pelo apoio na realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela sua benção e força, não me deixando fraquejar.

Ao professor Dr. Pedro Orival Luccas, orientador, pela amizade, dedicação, conhecimentos transmitidos e confiança depositada na realização deste trabalho, não medindo esforços para que juntos alcançássemos o êxito. Meu muito obrigado!

Aos amigos de laboratório, Ayla Lago, Juan Barros, Pedro Frugeri, Adriano Barbosa, Valéria e Ronaldo Gonzaga, pelos incentivos e ajuda nesses dois anos de pesquisa.

Aos colegas Grazi Lima, Rômulo, Luiz Fernando Azevedo, Arley, Carol Pauleli, Josiane Daniel e Ariadne Brondi, pela amizade durante o curso.

A minha amiga Camila Marchioni, pelo esforço e dedicação no auxílio deste trabalho.

Aos professores Dr. Célio Wisniewski e Dra. Maria José, pela amizade e carinho.

À Universidade Federal de Alfenas, pela oportunidade oferecida.

À Companhia de Saneamento de Minas Gerais – COPASA-MG –, pela oportunidade permitida, e aos amigos de lá, que de alguma forma torceram por mim. Em especial, Ricardo Bruno, Simone Amaral, tia Tetela, Paulo Armi, Ronaldo Portugal, Carol, Marília, Roberto, Márcia, Carlinhos e Carlão.

À Kris Simone, pelo auxílio nas análises de infravermelho, e demais funcionários da Unifal.

À secretária do Programa de Pós-Graduação em Química, Fabiana, pela atenção e carinho durante o curso de Mestrado.

Às bibliotecárias, Fátima e Thais, pelo suporte durante a elaboração dessa monografia.

Aos demais amigos e parentes que, mesmo de longe, sempre estiveram na torcida para que este trabalho se concretizasse.

A todos vocês, obrigado de coração!

“Para aqueles que sonham existe a fé, para aqueles que confiam existe Deus, e para aqueles que persistem existem as vitórias”.

Yla Fernandes

## RESUMO

O presente trabalho avalia a adsorção de metais em sedimento do reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas – MG (Pontalete MG – junção dos Rios Sapucaí e Verde). Foram estudados dois metais; um considerado tóxico para o ambiente aquático, como o cádmio, e outro, considerado essencial para o ecossistema, o ferro. Para a determinação de cádmio, empregou-se um sistema de análise em fluxo com filtração “*on-line*” e detecção por espectrometria de absorção atômica com *thermo spray* (TS-FF-AAS). A técnica analítica empregada para a determinação de ferro foi espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) também com acoplamento FIA para filtração das amostras. Essas técnicas apresentaram boa sensibilidade, rapidez e desempenho satisfatório. Nos estudos de isotermas foram observados, para ambos os elementos, ferro e cádmio, que o modelo de Langmuir melhor descreve o processo de adsorção, indicando adsorção em monocamada. Nos estudos cinéticos foram observados que os modelos pseudoprimeira e segunda ordem melhor descrevem a cinética da reação para o metal ferro e cádmio, respectivamente, em que a quantidade de íons de ferro adsorvidos por unidade de massa ( $Q_e$ ), obtida experimentalmente, foi de  $9,5432 \text{ mg g}^{-1}$ , próximo ao  $Q_e$  teórico de  $9,8355 \text{ mg g}^{-1}$ . Para o metal cádmio foram obtidos valores de  $Q_e$  experimental de  $0,3052 \text{ mg g}^{-1}$ , também próximo ao  $Q_e$  teórico de  $0,3123 \text{ mg g}^{-1}$ . Conclui-se que em casos de introdução e ou carência desses elementos no ambiente lacustre, o sedimento pode atuar como um regulador da concentração (biodisponibilidade) dos metais na coluna de água, devido ao equilíbrio de adsorção/dessorção na interface água/sedimento.

Palavras chave: Sedimentos geológicos. Metais – Adsorção. Limnologia

## ABSTRACT

In this work, the adsorption of metals in the bottom sediment of "Furnas Hydroelectric Plant – MG (Pontalete-MG – Arm in junction of Sapucaí and Verde rivers)" reservoir was investigated. A toxic metal, cadmium and other essential, iron were studied. A Flow Injection System, with on line filtration and thermo spray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) detection, to determine cadmium was developed. Iron was determined by the FIA same system, nevertheless by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) detector. Both developed methods showed satisfactory sensibility and feasibility. On the isotherm studies was observed that for the both elements, iron and cadmium, the Langmuir model is the one that best describes the adsorption process, indicating that the adsorption occurs in a monolayer. In kinetic studies it was observed that the pseudo-first and pseudo-second order models best describe the reaction kinetics for the metal iron and cadmium, respectively, where the amount of adsorbed iron ions per unit mass ( $Q_e$ ) obtained experimentally was  $9.5432 \text{ mg g}^{-1}$  close the  $Q_e$  theoretical of  $9.8355 \text{ mg g}^{-1}$ . For cadmium the experimental obtained values were ( $Q_e$ )  $0.3052 \text{ mg g}^{-1}$ , also close to the theoretical  $Q_e$   $0.3123 \text{ mg g}^{-1}$ . It is concluded that, in case of need or addition of these elements in the lacustrine environment, the sediment may act as a regulator of metal concentration (bioavailability) in water column, due to the equilibrium adsorption / desorption in water / sediment interface.

Keywords: Geologic sediments. Metals – Adsorption. Limnology.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática da técnica TS-FF-AAS .....	7
Figura 2 –	Sinal característico de sistema FIA. Onde $t_s$ , tempo inicial; $t_r$ , tempo de residência .....	8
Figura 3 –	Classificação de isotermas de adsorção dos tipos I a V segundo BET e tipo VI segundo Pierce .....	10
Figura 4 –	Sistema de classificação da isoterma.....	11
Figura 5 –	Localização dos pontos de coleta no reservatório da UHE de Furnas .....	16
Figura 6 –	Sistema TS-FF-AAS empregado na determinação de Cd .....	20
Figura 7 –	Módulo do sistema FIA proposto para a determinação de Ferro e Cádmiio na posição de amostragem. Sendo A – amostra; D – descarte; B – bomba peristáltica; C – solução carregadora/fluxo carregador; S – solução de lavagem; F – filtro; SL – alça de amostragem.....	21
Figura 8 –	Sistema de filtração “ <i>on line</i> ” exibindo porosidade da membrana filtrante de poliéster.....	22
Figura 9 –	Coletor de testemunho do tipo Ambühl & Bühler .....	24
Figura 10 –	Espectro de infravermelho para o sedimento .....	27
Figura 11 –	Registro do sinal FIA para uma amostra de sedimento do UHE Furnas.....	28
Figura 12 –	Curva Analítica do Ferro determinado em sistema FIA-FAAS, as barras correspondem ao DPR.....	29
Figura 13 –	Curva Analítica do Cádmiio empregando FIA-TS-FF-AAS.....	30
Figura 14 –	Dessorção de ferro em sedimento do UHE Furnas .....	31
Figura 15 –	Adsorção de ferro em sedimento do UHE Furnas.....	32
Figura 16 –	Isoterma de Langmuir para o elemento Ferro .....	34
Figura 17 –	Isoterma de Freundlich para o elemento Ferro.....	34
Figura 18 –	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para o elemento Ferro.....	36
Figura 19 –	Modelo cinético de pseudossegunda ordem para o elemento Ferro.....	37

Figura 20 – Adsorção de cádmio em sedimento do UHE Furnas.....	38
Figura 21 – Isoterma de Langmuir para o elemento Cádmio .....	39
Figura 22 – Isoterma de Freundlich para o elemento Cádmio.....	40
Figura 23 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para o elemento Cádmio.....	42
Figura 24 – Modelo cinético de pseudossegunda ordem para o elemento Cádmio.....	42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Fator de RL e a possibilidade de adsorção .....	13
Tabela 2 –	Parâmetros instrumentais para determinação de ferro e cádmio .....	21
Tabela 3 –	Dados da curva cinética.....	32
Tabela 4 –	Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	33
Tabela 5 –	Constantes de Langmuir e de Freundlich .....	35
Tabela 6 –	Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem para o elemento Ferro.....	36
Tabela 7 –	Parâmetro cinético e coeficientes de correlação para adsorção de Ferro .....	37
Tabela 8 –	Dados da curva cinética.....	38
Tabela 9 –	Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	39
Tabela 10 –	Constantes de Langmuir e de Freundlich .....	40
Tabela 11 –	Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem .....	41
Tabela 12 –	Parâmetro cinético e coeficientes de correlação para adsorção de Cádmio .....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS –	“ <i>Atomic Absorption Spectrometry</i> ” - Espectrometria de Absorção Atômica
BET –	Classificação de isothermas por Brunauer, Emmett e Teller
DPR –	Desvio padrão relativo
FAAS –	“ <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> ” – Espectrometria de Absorção Atômica em Chama
FIA –	“ <i>Flow Injection Analysis</i> ” – Análise por injeção em fluxo
GFAA –	“ <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> ” – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
ICP-AES –	“ <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry</i> ” – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente
ICP-MS –	“ <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Mass Spectrometry</i> ” – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente
TS-FF-AAS –	“ <i>Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> ” – Espectrometria de Absorção Atômica com tubo na chama e aerossol térmico
USEPA –	“ <i>United States Environmental Protection Agency</i> ” – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
WHO –	“ <i>World Health Organization</i> ” – Organização Mundial de Saúde

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
2	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	2
2.1	METAIS NO SEDIMENTO.....	2
2.1.1	Cádmio.....	2
2.1.2	Ferro.....	3
2.2	PREPARO DA AMOSTRA .....	4
2.3	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO.....	5
2.4	ADSORÇÃO.....	9
2.4.1	Isotermas de adsorção .....	10
2.4.2	Cálculo das constantes de adsorção .....	12
2.5	MODELOS CINÉTICOS .....	14
2.6	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE COLETA .....	15
3	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	17
4	<b>OBJETIVOS</b> .....	18
5	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	19
5.1	INSTRUMENTAÇÕES E ACESSÓRIOS.....	19
5.2	REAGENTES .....	22
5.3	METODOLOGIA .....	23
5.4	ESTUDOS DE DESSORÇÃO .....	25
5.4.1	Dessorção de cádmio .....	25
5.4.2	Dessorção de ferro .....	25
5.5	ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....	25
5.5.1	Estudo da adsorção de cádmio.....	25

5.5.2	Estudo da adsorção de ferro.....	26
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	27
6.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	27
6.2	SISTEMA FIA COM FILTRAÇÃO <i>ON-LINE</i> PARA ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS .....	28
6.3	ESTUDOS DE DESSORÇÃO .....	30
6.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	31
6.4.1	Adsorção do ferro .....	32
6.4.1.1	<i>Estudo da concentração de equilíbrio do Ferro</i> .....	32
6.4.1.2	<i>Construção das isotermas de adsorção do Ferro</i> .....	33
6.4.2	Aplicação dos modelos cinéticos para ferro .....	35
6.4.3	Adsorção do cádmio .....	38
6.4.3.1	<i>Estudo da concentração de equilíbrio de Cádmio</i> .....	38
6.4.3.2	<i>Construção das isotermas de adsorção do Cádmio</i> .....	39
6.4.4	Aplicação dos modelos cinéticos para cádmio .....	41
7	<b>CONCLUSÃO</b> .....	44
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	45

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente vem aumentando à medida que ações antrópicas causam alterações nos recursos hídricos. Para uma avaliação do ecossistema aquático, é importante determinar a concentração de agentes que possam afetar o equilíbrio natural. Nesse contexto, os sedimentos são de grande importância para constatar a contaminação causada por metais e outros contaminantes (NAVARRO et al., 2011; YOUSSEF, EL-SAID, 2011).

Os metais presentes em sedimentos e águas intersticiais estão distribuídos na forma de soluções, compostos minerais ou adsorvidos em partículas inorgânicas e orgânicas, podendo estar de forma acumulada ou ainda fazer parte da cadeia alimentar de vários organismos. De acordo com órgãos ambientais, que estabelecem as legislações, a avaliação da qualidade da água está diretamente relacionada aos níveis das substâncias, ou cátions e ânions determinados (LIMA et al., 2001; SEMENSATTO-JR, 2008).

Esse assunto ganha mais importância à medida que possíveis fontes de abastecimento de água possam estar contaminadas. Segundo a Organização Mundial de Saúde, baixos teores de metais são suficientes para considerar uma água imprópria para o consumo. Nesse contexto destaca-se o cádmio, um metal considerado tóxico que, com apenas  $0,003 \text{ mg L}^{-1}$  em água, pode-se dizer que esta é imprópria para consumo, pois compromete a saúde humana. Já o elemento ferro, metal considerado essencial para o ecossistema, não é recomendado o consumo de águas que contenham concentrações superiores a  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , porém, concentrações acima de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  podem apresentar gosto, turbidez e cor (BRASIL, 2005; WHO, 2011, 2011).

A adsorção é um processo eficiente amplamente empregado na remoção de contaminantes. Lodo ativado seco gerado em estações de tratamento de efluentes (WANG, 2006), argila (GIL, 2011) e carvão ativado (HONGHONG, 2013) são exemplos de materiais empregados para este fim. Esses métodos se mostram atraentes, pois além de boa eficiência podem representar grande economia em processos industriais, uma vez que a adsorção pode ser reversível e o adsorvente pode ser regenerado (WANG, 2006).

No presente trabalho, uma metodologia de estudo de adsorção de ferro e cádmio em sedimentos da UHE de Furnas está sendo proposta; contudo, o objetivo principal é verificar os efeitos desses metais no ecossistema lacustre. Por meio de resultados em % de adsorção e das isotermas de Langmuir e Freundlich, são feitas inferências sobre os possíveis impactos ambientais que podem ser causados por esses elementos no ecossistema.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 METAIS NO SEDIMENTO

Em ambientes aquáticos, os sedimentos de fundo exercem importante ação no processo de poluição de lagos, rios e mares, exibindo a quantidade de espécies químicas no sistema aquático, bem como na detecção da presença de contaminantes que não se conservam de forma solúvel posteriormente ao seu lançamento em corpos de água (ESTEVES, 1998).

A presença de metais em sedimento pode apresentar risco ao meio ambiente, promovendo a bioacumulação na cadeia alimentar, podendo gerar distúrbios metabólicos além de contaminar os solos e corpos de água, o que compromete possíveis fontes de abastecimento urbano como o reservatório da UEH Furnas (HARPER, 2006). Nesse contexto, o estudo da ação química de metais em sedimentos é primordial na investigação de possível contaminação da biota aquática, bem como, em casos emergenciais, o conhecimento da capacidade adsorptiva permite inferir sobre o impacto que o metal pode causar ao meio ambiente.

Os metais depositados em sedimentos podem ser classificados em dois grupos: litogênico ou simplesmente geoquímica e antropológico. Dentre os metais com importância na limnologia, pode-se mencionar um, considerado tóxico, como o cádmio, resultante de atividades antropogênicas, e outro essencial, como o ferro, proveniente derivado de rochas de processos temporais naturais, ou ainda, como o cádmio, resultante também de atividades humanas (SILVA, 2002).

#### 2.1.1 Cádmio

Cádmio é um metal de considerável atenção aos seres humanos e ao meio ambiente. Pode ser encontrado em quantidades traço ( $2$  a  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em minérios de zinco. Tem grande importância na indústria siderúrgica, sendo usado para proteger o aço da corrosão por meio de películas formadas por eletrodeposição. É usado como absorvedor de nêutrons em usinas nucleares. Na Tabela periódica, faz parte do grupo do zinco e apresenta-se no estado de oxidação (II), podendo formar sulfetos, óxidos e haletos (LEE, 2006).

Em águas de classe 1 e 2, destinadas ao abastecimento humano após tratamento simplificado ou convencional, proteção de comunidades aquáticas, recreação, irrigação de hortaliças e atividades que possam vir a ter contato direto com a água, o limite da concentração de cádmio é de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para águas de classe 3, destinadas ao abastecimento humano após tratamento convencional ou avançado, irrigação de culturas arbóreas e recreação

de contato secundário, o limite da concentração de cádmio é de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  e para as águas salinas o limite é de  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$  (WHO, 2011; BRASIL, 2005); em efluentes, o teor de cádmio aceitável, para lançamento em corpos receptores, é de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 2011).

As formas de contaminação da água podem ocorrer por corrosão de tubos galvanizados, descargas de refinarias de metal, escoamento de resíduos de pilhas, tintas e descargas de refinarias de metal (BRASIL, 2011). Para o controle de cádmio no sistema sedimento/água, a baixa solubilidade de sulfetos é um fator significativo (SOUZA, 2010).

Para os seres humanos, o cádmio é considerado um metal extremamente tóxico, quando ingerido ou inalado, sendo mais perigoso o efeito causado pela forma que se encontra (espécie) do que pela concentração. Acumula-se nos rins, provocando efeitos deletérios e ainda substitui o zinco em algumas enzimas, deixando-as inativas. Prováveis causas dos efeitos podem estar relacionadas a sua combinação com grupos tiólicos (SH) de enzimas e proteínas. Em média, 5% da quantidade introduzida no organismo são absorvidas e, dessa quantidade, 70% são encontrados nas células sanguíneas (OLIVEIRA, 2007; LEE, 2006).

Em condições normais de ambiente, os compostos de cádmio não apresentam estabilidade, e fatores como pH e potencial redox afetam, significativamente, suas propriedades físico-químicas. Em se tratando de mobilidade do cádmio, esta pode estar ligada à matéria que está adsorvido, apresentando-se quase imóvel para sedimentos, e em águas naturais está relacionada à biota aquática, responsáveis pelo acúmulo e retenção deste metal (SOUZA, 2010).

Considerando o exposto, a quantificação e avaliação da adsorção de cádmio no sedimento de forma precisa são consideradas de extrema importância às questões de preservação dos recursos hídricos, vida aquática, saúde humana e meio ambiente.

### 2.1.2 Ferro

É o metal mais utilizado no mundo; seus compostos desempenham papéis fundamentais como o transporte de elétrons em plantas e animais, participando no transporte de oxigênio no sangue de mamíferos. Pode ser encontrado em abundância na crosta terrestre e seus principais minérios são a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) e siderita, ( $\text{FeCO}_3$ ) (LEE, 2006). Em águas naturais está presente nos estados bivalente e trivalente, podendo ocorrer em estado coloidal ou disperso (SAITOH, 1998).

Para águas de classe 1 e 2, o limite da concentração de ferro é de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ . Já, para águas de classe 3, o limite da concentração de ferro é de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  e para as águas de classe 1

(águas salinas) o limite é de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  (WHO, 2001; BRASIL, 2005). Em efluentes, o teor de ferro dissolvido aceitável para lançamento em corpos receptores é de  $15,0 \text{ mg L}^{-1}$  (BRASIL, 2011).

## 2.2 PREPARO DA AMOSTRA

Métodos analíticos de abertura das amostras, como digestão ácida normalmente aplicados em geoquímica ambiental, promovem a mineralização parcial da amostra sólida para fase aquosa, liberando apenas o material adsorvido nas amostras e não aquele que faz parte da estrutura cristalina de seus minerais ou outras partículas (OLIVEIRA, 2007).

De acordo com Souza (2010), existem vários métodos de digestão para abertura de amostras, mas todos abrangem exposição de sedimentos coletados a meio(s) ácido(s). Os ácidos 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> são comumente empregados na digestão da amostra, levando-se em consideração propriedades como poder oxidante, força do ácido, poder complexante, solubilidade dos sais, ponto de ebulição e segurança na manipulação. Em certos casos, são usados ainda fortes oxidantes, como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e sais para auxílio na solubilização das amostras.

O método 3052 (USEPA, 1996) consiste na digestão total de matrizes complexas, como solos, lamas e sedimentos com tratamento ácido assistido por micro-ondas; pode ser aplicado para determinação de vários metais, dentre eles, o ferro e o cádmio, recomendado para técnicas de determinação de metais como FAAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS e outras técnicas, quando aplicável. Conta com a utilização de HNO<sub>3</sub> e, geralmente, HF ou alternativas, como HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em frasco fechado, aquecendo-se a amostra no sistema de micro-ondas; após o resfriamento, filtra-se a amostra, centrifuga-se ou, se permitido, dissolve-se em volume de trabalho e, em seguida, encaminha para determinação pela técnica recomendada (SAHUQUILLO, 2000).

Outra forma de preparação muito empregada na digestão de amostras de sedimentos é o método 3051A (USEPA, 2007) para a determinação de maior parte dos metais, dentre eles, o cádmio, utilizando-se HNO<sub>3</sub> concentrado, porém para um grupo específico de metais em que o ferro está incluído, é necessária a adição de HCl; esse método é recomendado para determinações, empregando FAAS, GFAAS, ICP-OES e ICP-MS (PETRY, 2005).

Um método brando, 3050B (USEPA, 1996), pode ser usado na preparação de sedimentos, também para a aplicação de técnicas como FAAS, ICP-OES, GFAAS e ICP-MS; porém, em amostras com elementos ligados em estruturas de silicatos, não se recomenda a

aplicação desse método, pois não ocorre a digestão total das amostras.

Há aplicações de métodos de digestão da amostra por água-régia (HCl e HNO<sub>3</sub>), que disponibilizam metais associados às fases minerais residuais, sendo representados por óxidos julgados fortemente cristalinos e ainda alguns silicatos (OLIVEIRA, 2007).

Em estudos de adsorção de metais em sedimentos, as amostras são colocadas em soluções com analito, considerando-se o ajuste de pH e temperatura. Em seguida são submetidas à agitação por períodos definidos; após, faz-se a filtração e analisa-se o filtrado. Dessa maneira, pode-se verificar a concentração de metais que estão adsorvidos nas amostras.

### 2.3 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

Após o processo de preparo da amostra, vários métodos poderão ser aplicados para determinação dos analitos. Dentre as técnicas mais usuais, destacam-se a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (PEREIRA et al., 2010), espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (NAVARRO, 2011), espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (KOVALEV et al., 2000) e espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) (SARACOGLU et al., 2003; ACAR, 2004; SAVIO et al., 2010). São utilizadas ainda, técnicas de absorção molecular com reagentes cromogênicos para determinação de metais que pode ser acoplada a sistemas de análise por injeção em fluxo, FIA (*Flow Injection Analysis*); pode se mencionar os métodos eletroanalíticos (LOCATELLI; TORSI, 1997).

Em análises de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a nebulização da amostra ocorre em uma câmara; em seguida, o argônio transporta a amostra para o plasma, onde é atomizada, excitada, podendo ser ionizada. No processo de relaxação ocorre a emissão de radiação eletromagnética; o seletor de comprimentos de onda isola as linhas espectrais, a radiação é convertida em sinal elétrico e processada por um computador (WELZ, SPERLING, 1999). É uma técnica amplamente empregada por apresentar boa sensibilidade, possibilidade da realização de análises multielementar de forma simultânea, e boa seletividade. O procedimento comum emprega amostras líquidas, mas há exemplos de determinações em amostras sólidas e gasosas (HARPER, 2006).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica que apresenta boa seletividade, sensibilidade e precisão, alcançando limites de detecção na grandeza de ng L<sup>-1</sup>. Geralmente, a amostra é inserida na forma de aerossol, em

uma câmara de nebulização; em seguida, é arrastada pelo gás nebulizador e conduzida ao plasma onde sofrerá os processos de dessolvatação, vaporização, atomização e ionização. Em seguida, os íons são direcionados ao espectrômetro de massas e separados em função da razão entre a massa e carga (SUTTON, 1999).

Outra técnica citada é espectrometria de absorção atômica que, aproximadamente, há meio século, vem sendo o método mais utilizado para determinações de elementos metálicos em amostras analíticas. Apresenta amplas formas de introdução da amostra como a nebulização, a inserção direta, a vaporização eletrotérmica, a geração de hidretos. Apesar de o custo ser relativamente baixo, uma das maiores dificuldades de trabalho se deve aos limites de detecção comparando-a com ICP-MS.

Dentre os métodos mais comuns de atomização empregados na espectrometria de absorção atômica, pode-se citar a atomização por chama (FAAS) e forno de grafite (GFAAS). Na determinação de metais em espectrometria de absorção atômica por chama, após a inserção da amostra, sob fluxo de oxidante gasoso, forma-se um aerossol. Quando misturado com combustível gasoso ocorre combustão e a amostra sofre dessolvatação, fusão, vaporização e dissociação, levando os átomos a um estado gasoso fundamental. Alguns desses átomos podem absorver parte da radiação proveniente de uma fonte adequada, caracterizando a técnica de absorção atômica (WELZ, SPERLING, 1999).

A FAAS é uma das técnicas mais empregadas na determinação de metais que apresentam concentrações da ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  (KOVALEV et al., 2000; BEVILACQUA et al., 2009). A fim de melhorar a sensibilidade na espectrometria de absorção atômica, pesquisadores têm usado técnicas acopladas na intenção de tornar mais eficiente a geração de aerossol/transporte, prolongando o tempo de residência dos átomos do analito no volume de absorção ou introduzindo a amostra em sua totalidade. Nesse contexto, Gaspar e Berndt (2000) propuseram a técnica Espectrometria de absorção atômica, empregando aerossol aquecido em forno sobre a chama, em inglês: “*Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry TS-FF-AAS*”, conforme Figura 1, em que um tubo metálico é posicionado sobre a chama do espectrômetro de absorção atômica, operando como um atomizador.

A solução, contendo o analito, é impulsionada com o auxílio de bomba peristáltica para um capilar cerâmico conectado ao tubo aquecido pela chama do espectrômetro de absorção atômica, formando um aerossol. Assim, o capilar é aquecido juntamente com o tubo atomizador pela chama e o aerossol inserido no interior do tubo atomizador converte o analito em uma nuvem atômica que absorve radiação originária da lâmpada de cátodo oco,

garantindo uma eficiência maior na inserção da amostra e melhores valores de limites de detecção.

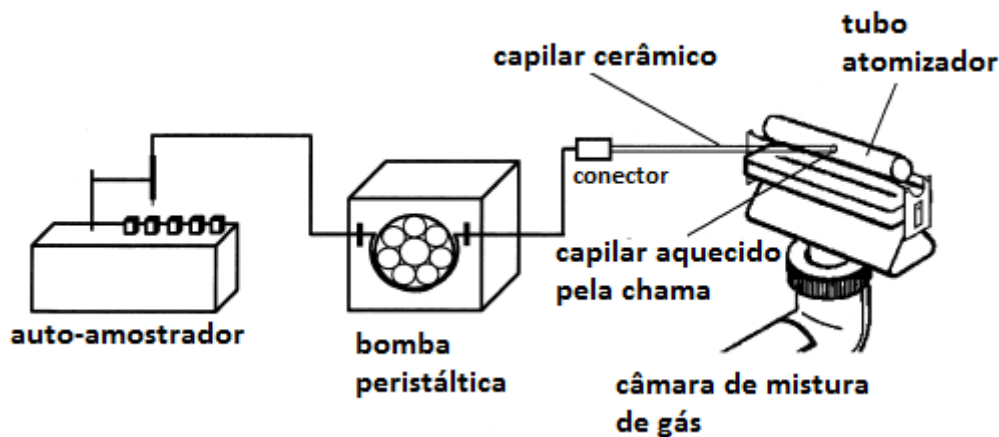


Figura 1 – Representação esquemática da técnica TS-FF-AAS  
Fonte: GÁSPÁR; BERNDT, 2000.

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) apresenta alta sensibilidade, pois todo analito é atomizado em um curto período. É aplicado um programa de aquecimento com intuito de eliminar solvente, interferentes e atomizar o analito. O uso de gás inerte torna-se obrigatório, pois se o aquecimento ocorresse na presença de oxigênio, o atomizador seria incinerado (WELZ, SPERLING, 1999).

Devido ao seu desempenho, o GFAAS é amplamente empregado para determinação de elementos em quantidades traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), podendo ser aplicado em diversos tipos de amostras (SARACOGLU et al., 2003; MENDIL et al., 2010).

A absorção atômica não apresenta apenas vantagens sobre a emissão atômica, como poucos interferentes, menor dependência da temperatura, sensibilidade, exatidão, precisão e custos. Mas, como desvantagens, pode-se citar o fato de não realizar as análises de forma multielementar simultânea.

De modo geral, fatores como limites de detecção e quantificação, o custo analítico, exatidão e precisão e a eficiência do método de digestão devem ser considerados para que a escolha do método de trabalho não comprometa a confiança nos resultados (NAVARRO et al., 2011).

Cada vez mais os pesquisadores têm buscado medidas que possibilitem menor manipulação do analista na realização de análises. Nesse contexto, os sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA) tem-se mostrado uma ferramenta útil no processo de automação de

procedimentos analíticos por diversas razões, tais como:

- substituição do analista em tarefas que oferecem risco à saúde, como manuseio de substâncias tóxicas;
- melhor desempenho analítico em termos de precisão dos resultados;
- utiliza-se, de forma mais efetiva, os instrumentos analíticos, gerando menor consumo de reagentes, o que garante uma menor geração de resíduos e menores custos analíticos.

O sistema FIA permite que o pesquisador estabeleça a configuração que melhor resulte na sua forma de trabalho e otimização de seus resultados. Muito se tem discutido sobre parâmetros empíricos, como velocidade do fluxo carregador, volume de amostra, características dos sinais transientes como altura/área do pico e tempo de residência da amostra no momento de leitura. Entretanto, não há uma teoria única que se aplique a qualquer tipo de configuração de sistema FIA (CALATAYUD, 1996).

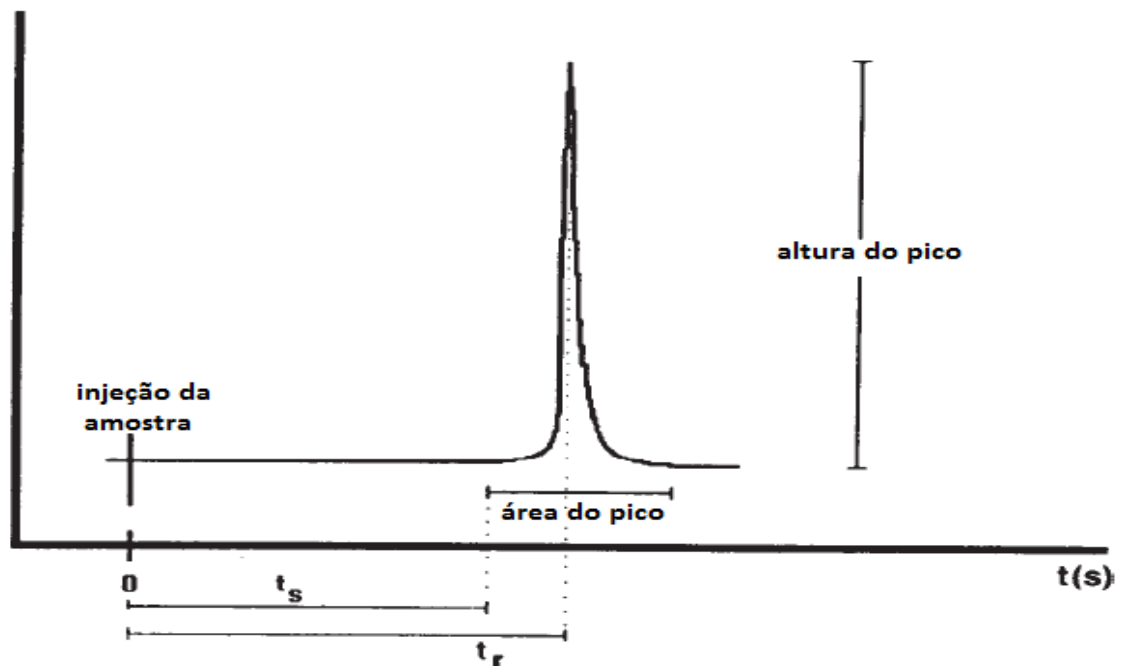


Figura 2 – Sinal característico de sistema FIA. Onde  $t_s$ , tempo inicial;  $t_r$ , tempo de residência  
 Fonte: CALATAYUD, 1996.

FIA é considerada uma técnica de dispersão, quando trabalha-se com amostras menos concentradas, visto que ao ser inserida, a amostra sofre diluição contínua até o momento em que é feita a leitura e registro do sinal. Assim, diminuindo a dispersão da amostra, percebe-se um aumento na altura do sinal transiente, bem como a diminuição da largura do pico.

A manipulação reprodutível das zonas de amostra e reagentes por meio de tempo preciso e o cálculo quantitativo da concentração do analito sob condições termodinâmicas de

não equilíbrio são aspectos básicos dessa técnica (VALCÁRCEL, 2000).

O sistema FIA foi empregado no presente trabalho para agilizar os estudos de adsorção de metais em sedimento. As amostras foram introduzidas em forma de suspensão e a filtração efetuada em linha.

## 2.4 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser descrita como um processo de acumulação e concentração seletiva de moléculas no estado gasoso ou líquido sobre superfícies sólidas. O material, cuja superfície ocorre à adsorção, é denominado adsorvente e a substância adsorvida, de adsorvato (COELHO, 2006).

O mecanismo que antecede à adsorção depende de vários fatores, como a estrutura, as propriedades físico-químicas, a composição química e a natureza do adsorvente e adsorvato. A constituição de uma camada adsorvida numa superfície não é um processo imediato, mas é comumente governada pela velocidade de difusão da substância tensoativa por meio da solução, em direção à interface (PORPINO, 2009).

A adsorção apresenta caráter físico ou químico, sendo o físico causado, sobretudo, por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorvato e os átomos que arranjam a superfície do adsorvente, pois se encontram fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos, inferiores a 10 Kcal/mol, e comparam-se ao calor de vaporização do adsorvato. Sendo assim, o aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (PORPINO, 2009).

No processo de adsorção química, as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, fazendo com que ligações sejam rompidas e formadas; o calor de adsorção é da mesma grandeza dos de uma reação química, superando 25 Kcal/mol. O estudo do equilíbrio de adsorção compõe o primeiro passo para averiguar as possibilidades do uso de um adsorvente em um apurado processo de separação, o que torna importante sua aplicação em catálise heterogênea, operações ambientais no processo de clarificação e despoluição de águas e efluentes, análises cromatográficas, separação de gases e aplicações industriais dentre outros (COELHO, 2006).

Nesse contexto, o processo de adsorção, na maioria das vezes, consiste nas medidas da razão entre a concentração do soluto em fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase aquosa, apresentando vários tipos de comportamentos que resultam nas chamadas isotermas de adsorção.

### 2.4.1 Isotermas de adsorção

As isotermas são de grande importância para descrever a capacidade adsorptiva do adsorvente, facilitando o estudo de diversas aplicações, auxiliando tanto na escolha do adsorvente mais apropriado como das quantidades necessárias. Podem exercer uma ação importante na elaboração de modelos que descrevem os sistemas de adsorção, permitindo uma avaliação mais exata na interpretação de teorias termodinâmicas, por exemplo, calor de adsorção (COELHO, 2006).

As isotermas podem se apresentar de diversas formas, entretanto se agrupam em seis classes, contidas nos tipos de I a V de uma classificação sugerida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), e por Pierce condita no tipo VI (PORPINO, 2009). A Figura 3 apresenta um esboço desses tipos de isotermas.

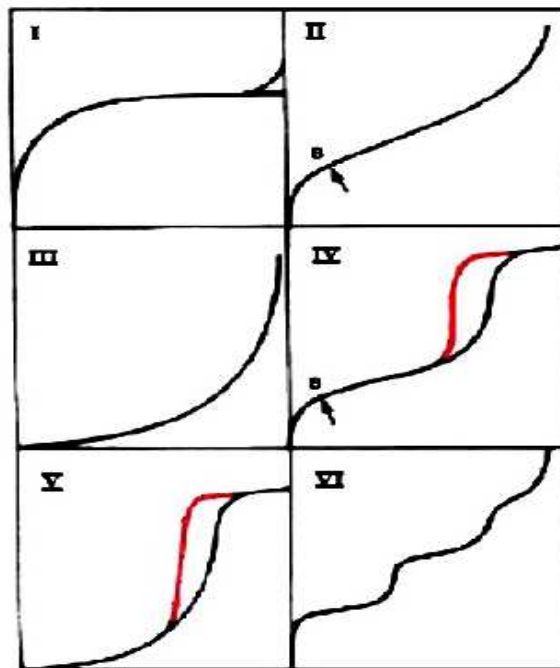


Figura 3 – Classificação de isotermas de adsorção dos tipos I a V segundo BET e tipo VI segundo Pierce  
Fonte: PORPINO, 2009.

Segundo Porpino (2009), na isoterma do tipo I, os poros excedem diâmetro molecular na camada do adsorvente resultando na ocorrência de escassas camadas. Já, isotermas dos tipos II e IV são comumente encontradas, pois incidem em sistemas porosos em intervalos de mesoporos ou macroporos, além de sistemas não porosos. Por fim, fracas interações em sistemas mesoporos e macroporos, estão associadas às isotermas dos tipos III e IV.

Giles et al., em 1960, apresentaram um sistema que divide as isotermas em quatro classes (S, L, H e C) de acordo com sua inclinação inicial, descrevendo-as em subgrupos como base em suas formas apresentadas, mostradas na Figura 4 a seguir:

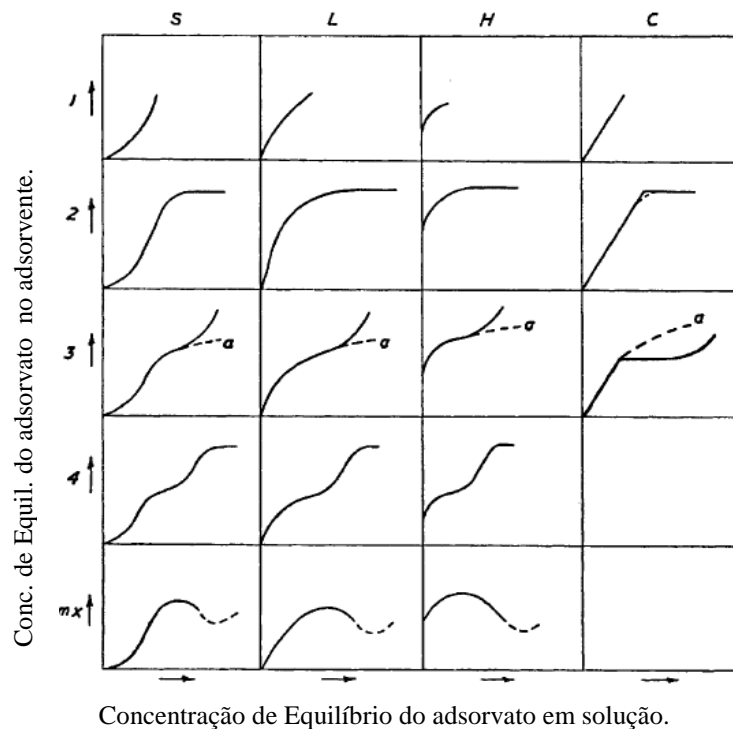


Figura 4 – Sistema de classificação da isoterma  
 Fonte: GILES, 1960.

Nesse sistema, as quatro classes principais são denominadas de S, L (de “Langmuir”), H (“*high affinity*”) e C (“*Constant partition*”) sendo classificadas dependendo da taxa de variação da disponibilidade local com aumento do soluto adsorvido.

Nas isotermas do tipo S, a adsorção torna mais fácil com o aumento da concentração e na maioria das vezes ocorre quando três condições são satisfeitas: a molécula do soluto é monofuncional; ocorrência de interação intermolecular moderada entre adsorvente e adsorvato; incidência de competição entre sítios ativos do substrato, a partir de moléculas do solvente ou outra espécie adsorvida.

Para isotermas do tipo L (“Langmuir”), as mais conhecidas, segundo Giles, apresentam curvatura inicial para baixo em consequência da diminuição de disponibilidade dos sítios ativos. A curva L2 ocorre na maioria dos casos de adsorção a partir de soluções diluídas.

Nas isotermas do tipo H (“*high affinity*”), percebe-se que há grande afinidade do adsorvato pelo adsorvente, por isso, nota-se uma maior adsorção inicial sendo estabilizada quando o equilíbrio do sistema é alcançado.

Em isotermas do tipo C (“*Constant partition*”) ocorre a constante de partição entre solução do soluto e substrato até uma adsorção máxima, apresentando um gráfico de forma

íngreme, quando ocorre uma mudança para horizontal e o equilíbrio se estabelece.

#### 2.4.2 Cálculos das constantes de adsorção

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados no presente trabalho para avaliar a adsorção de metais em sedimentos.

A adsorção pode ser definida como a interação do soluto da fase líquida com a superfície das partículas da fase sólida do sedimento (VIEIRA et al., 1999). Segundo Porpino et al. (2011), a quantidade de íons de metais adsorvidos por unidade de massa do adsorvente pode ser calculada empregando-se a seguinte equação:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V_t}{M_e \cdot 1000} \quad (1)$$

Sendo  $Q_e$  – a quantidade de metal introduzida pela solução por massa do adsorvente,  $C_i$  – a concentração inicial e  $C_e$  – a concentração em equilíbrio do soluto que permanece em solução,  $V_t$  o volume da solução em mL e  $M_e$  a massa do peso seco do adsorvente.

O percentual da massa de metal adsorvida por massa de sedimento (%Ads) foi calculado de acordo com a equação (2):

$$\% Ads = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

O modelo estabelecido por Langmuir admite que a adsorção advenha de uma superfície homogênea para constituir uma monocamada sem interação entre os íons adsorvidos com aplicação da equação (3):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad (3)$$

Onde:  $Q_m$  é a constante de Langmuir que estabelece a capacidade de adsorção teórica na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K_L$  é uma constante relacionada com a energia de adsorção ( $\text{L g}^{-1}$ ).

O fator de equilíbrio  $R_L$  apresentado na equação 4 pode explicar a forma dos modelos de isotermas propostos por Langmuir e indicam se a adsorção é desfavorável, favorável, linear ou irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_m} \quad (4)$$

TABELA 1  
Fator de  $R_L$  e a possibilidade de adsorção

<i>Valores (<math>R_L</math>)</i>	<i>Tipo de isoterma</i>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: PORPINO (2009).

O modelo de Freundlich prevê a adsorção sobre uma superfície heterogênea podendo ser explicado pela equação (5):

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde:  $K_f$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L g}^{-1}$ ), e  $1/n$  uma constante que depende da substância adsorvida e meio adsorvente, que podem ser relacionadas à capacidade e intensidade de adsorção respectivamente.

Representando de forma linear a equação de Freundlich admite a seguinte forma:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

O gráfico de  $\ln Q_e$  em função de  $\ln C_e$  é uma reta com interseção igual a  $\ln K_F$  e inclinação igual a  $1/n$  (PORPINO, 2009). Valores compreendidos entre  $1 < n < 10$  indicam o favorecimento da adsorção (AMUDA et al., 2007).

Com base no exposto, pretende-se estudar as isotermas, considerando os modelos de Langmuir e Freundlich, para se fazer inferência sobre possíveis impactos ambientais desses metais no ecossistema lacustre.

## 2.5 MODELOS CINÉTICOS

Os modelos cinéticos são empregados para demonstrar a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente (ANDRADE, 2010). Neste estudo, são aplicados dois modelos nomeados pseudoprimeira e segunda ordens.

No modelo pseudoprimeira ordem, os dados cinéticos são tratados empregando-se a seguinte equação:

$$\log (q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{K_1}{2.303} t \quad (7)$$

Onde:

$K_1$  é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );  $q_{eq}$  e  $q_t$  a quantidade adsorvida do metal no momento de equilíbrio e tempo  $t$ , respectivamente.

Esboçando um gráfico de  $\log (q_{eq} - q_t)$  em função de  $t$ , é obtida uma reta com interseção igual à  $\log q_{eq}$  e inclinação igual a  $- K_1/2.303$ , que representa a cinética de adsorção pseudoprimeira ordem.

No modelo pseudossegunda ordem, os dados cinéticos são tratados empregando-se a seguinte equação:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (8)$$

Onde:  $K^2$  é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );  $q_{eq}$ , a quantidade adsorvida do metal no momento de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_t$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ .

Construindo o gráfico  $t/q_t$  em função de  $t$ , obtém-se uma reta com inclinação  $1/q_{eq}$  com interseção  $1/(K_2 q_{eq}^2)$ , sendo aplicável quando o coeficiente de correlação linear for próximo a 1 (PORPINO, 2011).

Segundo Andrade (2010), o modelo pseudossegunda ordem admite que o adsorvato liga-se a dois sítios ativos da superfície do adsorvente no processo de adsorção. Os modelos cinéticos são úteis para se inferir sobre os tempos necessários para a adsorção dos metais no adsorvente.

## 2.6 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE COLETA

### *Reservatório da UHE de Furnas*

O reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas foi construído no ano de 1963 com a finalidade de produzir energia elétrica, ser fonte de água potável para abastecimento e controle de enchentes. Está situado na Bacia do Rio Grande, ao sul do Estado de Minas Gerais (46° 19'W, 20° 40'S) e apresenta extensão máxima de 220 Km, perímetro de 3500 Km, área inundada de 1440 Km<sup>2</sup> com um volume total de 22,95 bilhões m<sup>3</sup> de água e tempo de residência de, aproximadamente, 160 dias. Sua profundidade máxima é 90 m, sendo a média 13m (SÁ-JUNIOR, 1994; FURNAS, 2004; TUNDISE, MATSUMURA-TUNDISE, 2008).

Trata-se do maior reservatório da região sudeste do Brasil, sendo formados pelos dois grandes “braços” que correspondem ao Rio Grande (braço norte) e ao Rio Sapucaí (braço sul). Trinta e seis municípios são abrangidos pela represa e destes, 80% são abastecidos com a água do reservatório. O reservatório recebe efluentes desses municípios, além dos resíduos de agrotóxicos das lavouras de café e batata da região (DEL AGUILA, 2001).

Por ser constituído por duas sub-bacias, o reservatório da UHE de Furnas apresenta características distintas. A sub-bacia do Rio Sapucaí drena as águas provenientes das cidades de Elói Mendes, Paraguaçu, Fama, Alfenas, Campos Gerais, Areado, Alterosa, Carmo do Rio Claro, e é ocupada por intensa atividade agropastoril, sendo destacável o cultivo de café, batata, cana, milho, laranja e soja. Já, a sub-bacia do Rio Grande drena cidades tais como Formiga, Perdões, Boa Esperança, Cristais, Pimenta e Capitólio, que caracteriza um planalto cristalino de terras inférteis ou de pecuária extensiva (PINTO-COELHO, CORGOSINHO; 1998).

O presente projeto propõe uma metodologia com a utilização de um sistema de análise em fluxo com filtração “*on line*” para determinação de metais em amostras de sedimentos, provenientes do reservatório da UHE (Usina Hidrelétrica) de Furnas em Pontalete – MG (21°S 27' 03" 45°W 40' 24"), na junção dos rios Verde e Sapucaí, para avaliar a adsorção de metais no sedimento. A Figura 5 demonstra a localização do ponto de coleta no reservatório da UHE de Furnas.

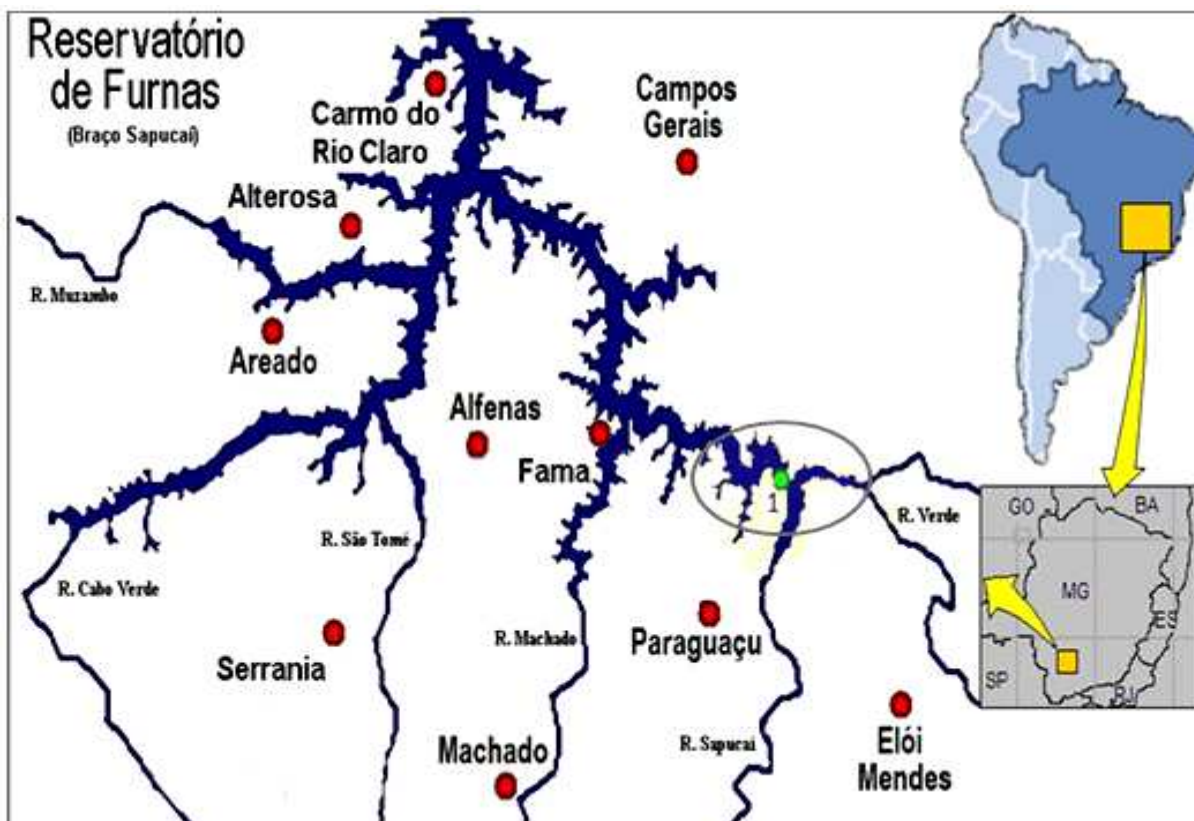


Figura 5 – Localização do ponto de coleta no reservatório da UHE de Furnas  
Fonte: Adaptado de Silva et al, 2012.

### 3 JUSTIFICATIVA

A análise e a avaliação da adsorção de metais no sedimento possuem um papel importante na investigação das consequências sofridas pelo meio ambiente, referindo-se à acumulação de metais por meio do tempo e desastres ecológicos que, mesmo sendo de forma indesejada, podem vir a ocorrer. Dessa maneira, é possível avaliar o nível de contaminação das bacias sedimentares, para que estas não sofram impactos ambientais ou em caso de acidentes químicos, estes possam ser minimizados.

Nos estudos de adsorção/dessorção de metais em diferentes materiais sólidos, geralmente se emprega procedimentos em que se preparam suspensões contendo o adsorvente e o adsorvato em diferentes proporções. Portanto, antes de se efetuar as determinações faz-se a separação de fases por meio de filtração e/ou centrifugação. Essas etapas de separação são morosas e aumentam a possibilidades de erros prejudicando a exatidão e precisão das medidas. Com o intuito de sanar os problemas inerentes as etapas do preparo da amostra, no presente trabalho, fez-se um acoplamento de metodologias de Análise por Injeção em Fluxo com filtração “*on-line*” (FATIBELO FILHO, NÓBREGA, SANTOS, 1994) com as técnicas (FAAS e TS-FF-AAS) que possuem sensibilidade adequada para a determinação dos analitos investigados. Nesse contexto, estudou-se a adsorção/dessorção de Ferro e Cádmiio com intuito de verificar o real aporte e disponibilidade desses elementos no ecossistema estudado.

#### 4 OBJETIVOS

Objetivou-se desenvolver metodologia analítica para avaliar a adsorção dos metais: Fe e Cd em amostras de sedimento coletados no reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas MG (Braço Sapucaí – Pontalete), e fazer inferências sobre a disponibilidade desses metais no ecossistema.

Os objetivos específicos compõem-se das seguintes etapas:

- propor metodologias de determinação de metais com as técnicas acopladas de FIA, FAAS e TS-FF-AAS, que sejam adequadas para estudos de adsorção em sedimento;
- construir isotermas de adsorção para descrever a capacidade adsortiva do sedimento do Lago da UHE Furnas.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do projeto de pesquisa proposto encontram-se disponíveis no Laboratório de Limnologia e no Laboratório de Análises Químicas de Fármacos da Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL/MG.

### 5.1 INSTRUMENTAÇÕES E ACESSÓRIOS

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- espectrômetro de absorção atômica em chama *Thermo Scientific*, modelo iCE 3000;
- espectrômetro de absorção atômica em forno de Grafite-Zeiss AAS 5 EA (Alemanha);
- espectrômetro infravermelho Shimadzu, modelo FTIR;
- microscópio Zeiss, modelo AXIO – Scope.A1, com aquisição de imagem;
- estufa de secagem, modelo 515 FANEM São Paulo – Brasil ;
- coletor de testemunho do tipo Ambühl & Bühler;
- garrafa de Van Dorn para coleta de amostras de água estratificadas;
- freezer Electrolux®;
- sistema deionizador Mili – Q Academic (Millipore®);
- mesa de agitação, modelo LE 203 LABOR MÜSZERIPARI MÜVEK (Hungria);

As análises foram realizadas, empregando-se o sistema FIA, utilizando espectrômetro de absorção atômica com chama com composição ar/acetileno a uma vazão de  $1,2 \text{ L min}^{-1}$  (*Thermo Scientific*, modelo iCE 3000) para determinação de ferro e um sistema de nebulização térmica em tubo aquecido na chama termospray (TS-FF-AAS), para determinação de cádmio, equipado com lâmpada de cátodo oco e com lâmpada de deutério para correção de fundo.

No sistema TS-FF-AAS (Figura 6) foi utilizado um capilar cerâmico, tubo metálico de super-liga Ni (J & J Ethen, 52070, Aachen, Alemanha), comprimento = 65 mm com  $\text{Ø}_{\text{int}} = 10,0 \text{ mm}$  e  $\text{Ø}_{\text{ext}} = 12,0 \text{ mm}$ , 4 orifícios com  $\text{Ø} = 1,5 \text{ mm}$  cada, perpendiculares a um orifício com  $\text{Ø} = 2,0 \text{ mm}$ .



Figura 6 – Sistema TS-FF-AAS empregado na determinação de Cd.  
Fonte: Do autor.

As lâmpadas de cátodo oco foram operadas a 6,0 e 8,0 mA e o comprimento de onda foi fixado em 248,3 e 228,8 nm para determinação de ferro e cádmio respectivamente. Para todas as medidas, empregou-se um queimador universal, do equipamento, de cinco centímetros de comprimento.

Para a propulsão dos fluidos, empregou-se uma bomba peristáltica Ismatec (Zurique-Suíça) ISM931C de oito canais contendo tubos de Tygon® de diferentes diâmetros. Tubos de polietileno com 0,8 mm de diâmetro interno foram utilizados na interconexão e condução dos fluidos.

No sistema FIA proposto (Figura 7), a amostra, em forma de suspensão, é aspirada com auxílio da bomba peristáltica, passa pelo sistema filtrante, onde o sedimento é retido, a alça de amostragem então é preenchida, conduzindo o excesso para o descarte; simultaneamente, o fluxo carregador é inserido no sistema para manter a linha base.

Após essa etapa, o sistema é comutado e conduz a zona de amostra até o detector (FAAS/TS-FF-AAS); ao mesmo tempo, um fluxo passa em corrente oposta pelo sistema de filtragem para remoção do material particulado. Os parâmetros instrumentais para determinação de ferro e cádmio são descritos na Tabela 2.

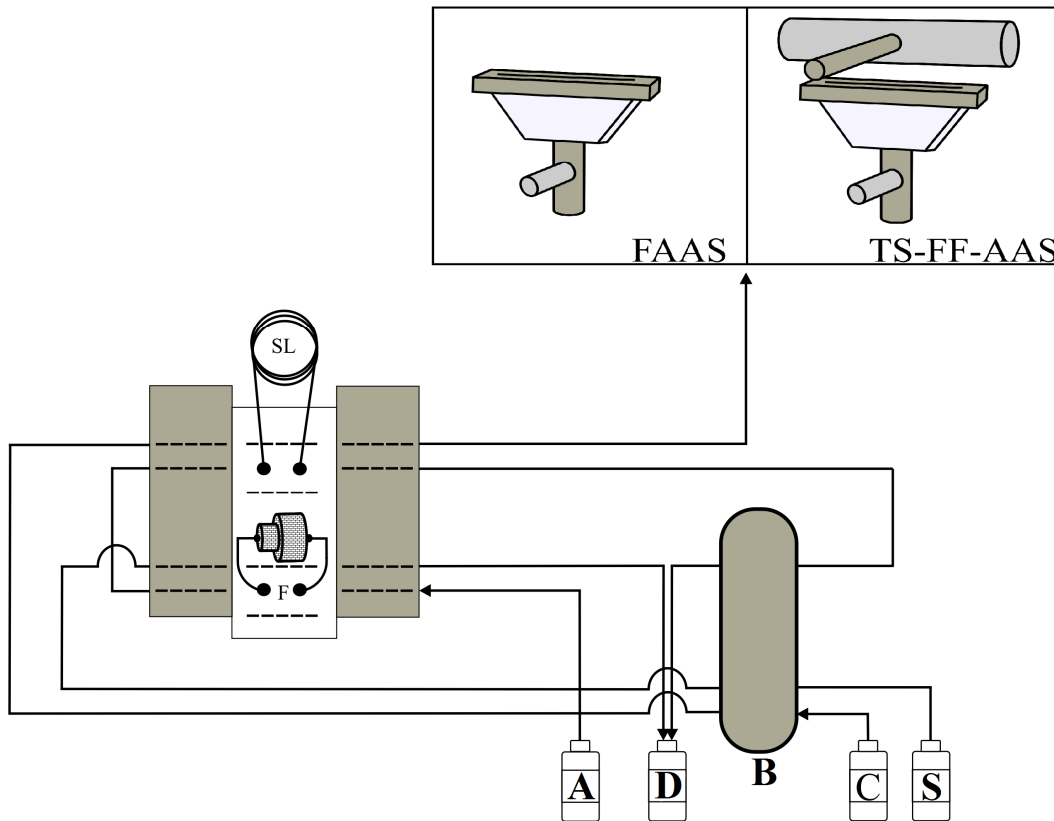


Figura 7 – Módulo do sistema FIA proposto para a determinação de Ferro e Cádmi na posição de amostragem. Sendo A - amostra; D - descarte; B - bomba peristáltica; C - solução carregadora/fluxo carregador; S - solução de lavagem; F - filtro; SL - alça de amostragem.

Fonte: Do autor.

TABELA 2

Parâmetros instrumentais para determinação de ferro e cádmio

Variável	Metais	
	Fe	Cd
Fluído carregador ( $\text{mL min}^{-1}$ )	4.8	0.72
Volume da amostra ( $\mu\text{L}$ )	100	40
Composição da chama	Ar / acetileno	Ar / acetileno
Fluxo do combustível ( $\text{L min}^{-1}$ )	1.2	1.2
Tempo de análise (s)	25	60
Resolução espectral (nm)	0.2	0.5
Corrente da lâmpada (mA)	6	8
Comprimento de onda (nm)	248.3	228.8
Carregador	HCl 0.5% (v/v)/KCl 0.05 mol $\text{L}^{-1}$	HNO <sub>3</sub> 1% (v/v)

Fonte: Do autor.

O sistema de filtração descrito por Fatibelo Filho, Nóbrega e Santos (1994) foi adaptado para esse trabalho e consiste de suporte de Teflon (Figura 8), membrana filtrante de tecido de poliéster, com anel vedante de borracha.

Para a medida dos poros da membrana de filtração utilizou-se microscópio com aquisição de imagens e o tamanho medido foi em torno de 100 x 200  $\mu\text{m}$  com uma porosidade

de 13 poros por mm<sup>2</sup> em que a amostra é filtrada “*on line*” antes de ser conduzida ao sistema de detecção.

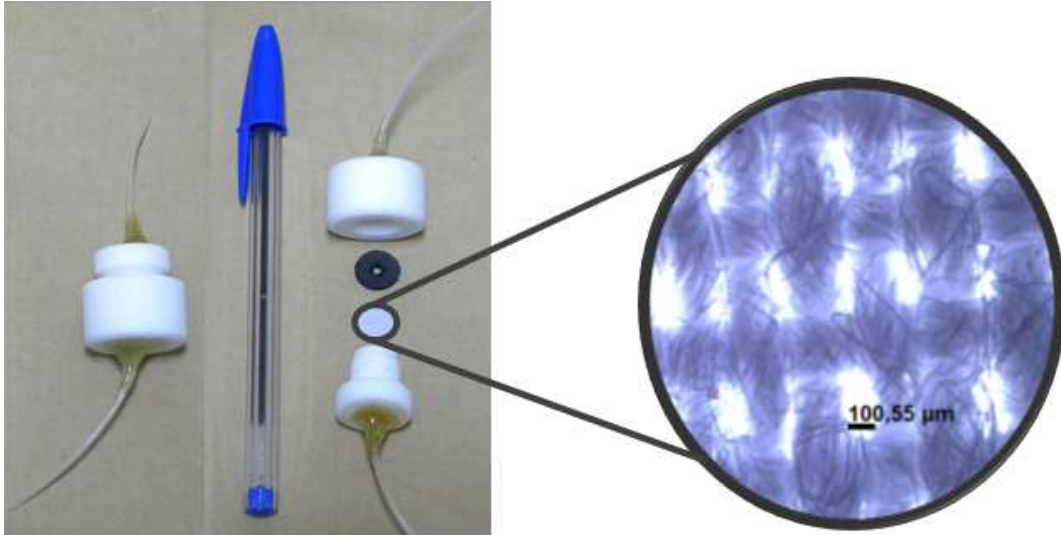


Figura 8 – Sistema de filtração “*on line*” exibindo porosidade da membrana filtrante de poliéster.  
Fonte: Do autor.

Um espectrômetro infravermelho Shimadzu FTIR foi utilizado para realizar uma análise de caracterização do sedimento coletado. A pastilha inserida no equipamento para leitura foi obtida pela mistura macerada de 1g de brometo de potássio (KBr) e 0,1g de sedimento.

## 5.2 REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas, empregando-se água deionizada, proveniente de um sistema de purificação de água Milli-Q® (Millipore®, Bedford, MA, USA) com resistividade de 18,2 MΩcm. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a vidraria utilizada foi descontaminada em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas.

As soluções padrão de ferro (Aldrich, St. Louis, Estados Unidos da América) e cádmio (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram preparadas, a partir de diluições apropriadas de soluções estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> desses metais

Para a construção das isotermas de adsorção, soluções de ácido nítrico e clorídrico, utilizadas como eluente, foram preparadas pela diluição dos ácidos concentrados (Merck, Darmstadt, Alemanha) com água Milli-Q®. Para preparo da solução eluente, na determinação de Fe, utilizou-se o reagente KCl (Merck, Darmstadt, Alemanha).

### 5.3 METODOLOGIA

As etapas de execução do projeto de pesquisa em questão foram divididas em:

- coleta da amostra no reservatório da UHE de Furnas MG (junção dos rios Verde e Sapucaí – Pontalete - MG);
- preparo de amostra;
- adequação de sistema FIA para determinação de Ferro e Cádmio em suspensões.
- construção das isotermas de Langmuir e Freundlich;
- estudo cinético de adsorção.

Para a realização da coleta de amostras de sedimento na UHE de Furnas, foi utilizado um coletor de testemunho do tipo Ambühl & Bühler, criado, em 1975, e modificado, em 1982, por Esteves e Camargo (Figura 9).

Dependendo da textura do sedimento coletado, esse coletor permite extrair testemunhas de subamostras em intervalos de até 0,5 a 1 cm em colunas d'água de até 30 m de profundidade. O coletor mencionado pode apresentar dificuldades de coleta se o sedimento a ser coletado for do tipo arenoso ou compacto, principalmente se existir a necessidade de coleta de amostras com profundidades elevadas ou próximas ao comprimento do cilindro (BICUDO; BICUDO, 2004).

O coletor é composto por um tubo de acrílico de 50 cm de comprimento e 9 cm de diâmetro que permitem coletas com poucas agitações, de 5-10 cm de água da coluna d'água da interface água-sedimento. Assim, havendo o interesse de estudos de trocas de espécies solúveis na interface água-sedimento, é de extrema importância a habilidade do operador.

Sendo assim, os perfis verticais de concentração de elementos variados, bem como as propriedades geoquímicas poderão ser obtidas, garantindo a integridade do testemunho coletado.



Figura 9 – Coletor de testemunho do tipo Ambühl & Bühler.  
Fonte: Do autor.

A coleta do sedimento foi realizada a 50 metros da margem do reservatório/represa, alcançando uma profundidade de 13,5m da superfície. Depois da amostra coletada, o tubo coletor de acrílico foi hermeticamente fechado até a extração das fatias de testemunho para evitar possíveis contaminações. Nesse caso, recomenda-se que o fatiamento seja dividido em 5 cm (1 em 1 cm) e realizado em campo e colocado em sacos plásticos de polietileno e, em seguida, levado até o laboratório, submetendo-os em congelamento até o momento de utilização da amostra (SOUZA, 2010).

Na preparação da amostra, após o descongelamento foi colocada em estufa de secagem em temperatura aproximada de 60°C. Depois de seca, foi triturada manualmente com auxílio de almofariz e pistilo (USEPA, 1996).

No presente trabalho apenas o primeiro centímetro da amostra coletada foi estudado e para determinação da concentração dos metais Cd e Fe empregou-se os sistemas FIA mencionados na seção 5.1.

## 5.4 ESTUDOS DE DESSORÇÃO

### 5.4.1 Dessorção de cádmio

Para os experimentos de dessorção do Cádmio foram pesados, aproximadamente, 1,000 g de sedimento e transferidos para erlenmeyer de 2000 mL, contendo 1000 mL de água Milli-Q®. Em seguida, a solução foi colocada sob agitação constante, utilizando mesa de agitação LABOR à temperatura ambiente.

Antes de iniciar as determinações desse metal, foi feita a leitura do branco, utilizando a solução eluente ( $\text{HNO}_3$  1% v/v) a uma vazão de  $0,72 \text{ mL min}^{-1}$ . Para determinar a concentração de cádmio desorvida do sedimento, alíquotas de 5 mL foram retiradas, em intervalos de 5 minutos nos primeiros 30 minutos, aumentando o intervalo de medidas no período posterior para incrementos de 30 minutos.

As alíquotas retiradas foram imediatamente levadas ao sistema FIA para detecção no TS-FF-AAS. As determinações foram realizadas até que não sofresse mais alteração na concentração dos metais na solução de trabalho.

### 5.4.2 Dessorção de ferro

Foram pesados, para os experimentos de dessorção do Ferro, aproximadamente 2,500 g de sedimento e transferidos para erlenmeyer de 2000 mL, contendo 1000 mL de água Milli-Q®. Em seguida, a solução foi colocada sob agitação constante, utilizando mesa de agitação LABOR em temperatura ambiente.

Para as determinações das concentrações de Ferro, alíquotas foram retiradas da mesma forma descrita para Cádmio, porém a vazão da solução carregadora ( $\text{HCl}$  0,5% v/v e  $\text{KCl}$  0,05M) foi de  $4,8 \text{ mL min}^{-1}$ , respeitando a vazão de sucção do FAAS.

## 5.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

### 5.5.1 Estudo da adsorção de cádmio

Foram pesados, para verificar a concentração de equilíbrio para Cádmio, aproximadamente 1,000 g de sedimento e transferidos para erlenmeyer de 2000 mL, contendo 1000 mL de solução padrão do metal a  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Em seguida, a solução foi colocada sob agitação constante, utilizando mesa de agitação LABOR em temperatura ambiente. Alíquotas de 5 mL foram retiradas no intervalo de 5 minutos até que a concentração dos metais não sofresse mais alteração na sua

concentração.

Aproximadamente 0,100 g de amostras de sedimento foram pesados para os experimentos de adsorção, e transferidos para erlenmeyers de 125 mL, contendo 100 mL de soluções padrão de diferentes concentrações.

Para verificar o efeito da concentração inicial da solução padrão de Cádmio sobre a capacidade adsorviva do sedimento, utilizaram-se concentrações de Cádmio com os valores: 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 900  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Em seguida, as soluções foram colocadas sob agitação constante utilizando mesa de agitação LABOR à temperatura ambiente e alíquotas foram analisadas após atingir o equilíbrio.

A quantidade de cada metal adsorvida por grama do adsorvente  $Q_e$  foi calculada com a equação 1 e a porcentagem de adsorção com a equação 2, descritas na seção 2.4.2.

### 5.5.2 Estudo da adsorção de ferro

As concentrações de equilíbrio de Ferro foram estudadas, pesando-se, aproximadamente, 2,500 g de sedimento e transferidos para erlenmeyer de 2000 mL contendo 1000 mL de solução padrão de Ferro 25  $\text{mg L}^{-1}$ . Em seguida, a solução foi colocada sob agitação constante, utilizando mesa de agitação LABOR em temperatura ambiente.

Alíquotas de 5 mL foram retiradas no intervalo de 5 minutos nos primeiros 30 minutos, aumentando o intervalo de medidas no período posterior para incrementos de 60 minutos. As medidas foram realizadas até que a concentração do metal não sofresse mais alteração na sua concentração.

Foram pesados, analiticamente, para os experimentos de adsorção de Ferro, 0,250 g de amostras de sedimento e transferidos para erlenmeyers de 125 mL contendo 100 mL de soluções padrão de Ferro, cujas concentrações iniciais foram de: 15; 18; 20; 23; 25; 28 e 30  $\text{mg L}^{-1}$ .

Em seguida, as soluções foram colocadas sob agitação constante, utilizando mesa de agitação LABOR, em temperatura ambiente, e alíquotas foram analisadas no tempo de equilíbrio.

A quantidade de cada metal adsorvida por grama do adsorvente  $Q_e$  foi calculada com a Equação 1 e a porcentagem de adsorção com a Equação 2 descritas na seção 2.4.2.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Para a caracterização do sedimento coletado no reservatório da UHE de Furnas foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho.

Segundo Silverstein, Webster e Kiemle (2006), a frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas e geometria dos átomos e ainda das constantes de forças das ligações.

A Figura 10 exibe o espectro de infravermelho obtido a partir do sedimento da UHE Furnas.

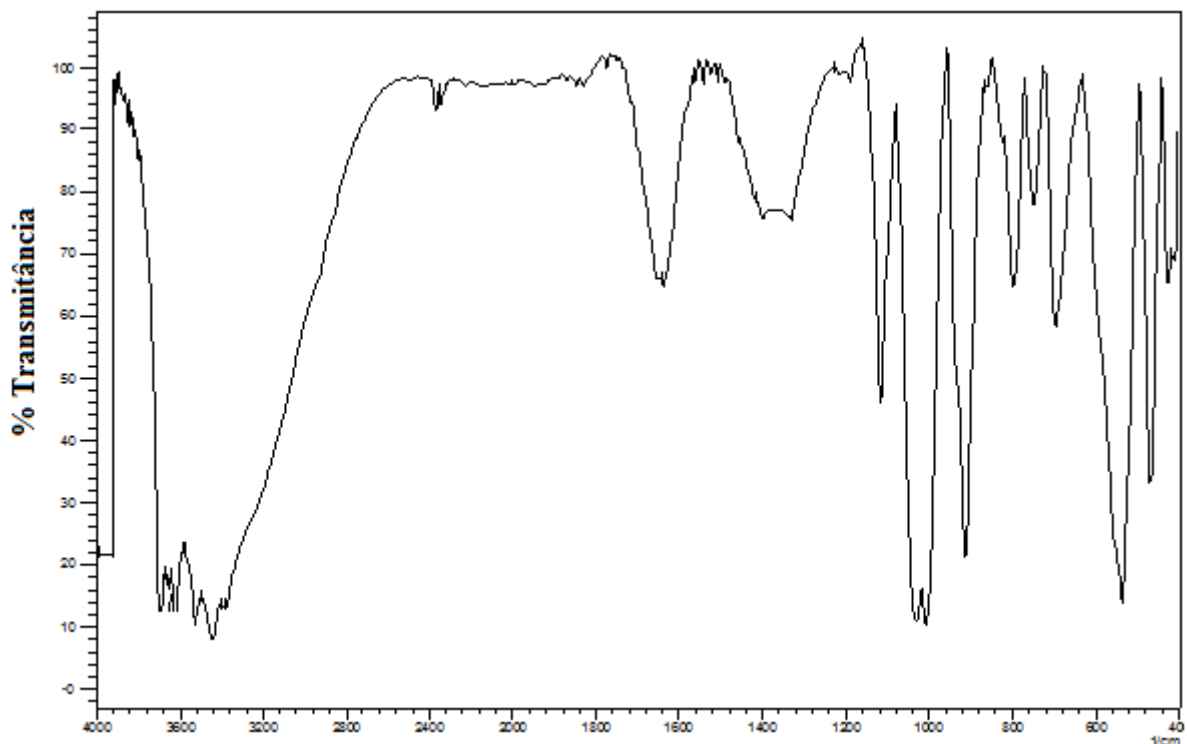


Figura 10 – Espectro de infravermelho para o sedimento.

Fonte: Do autor.

No espectro apresentado, observa-se absorção entre  $3.375$  e  $3.695\text{ cm}^{-1}$  característico de estiramento e deformações de ligações O-H e Si-O, pois as bandas apresentam-se de forma forte e longa, caracterizado pela presença de minerais, como silicatos, e substâncias húmicas (DIAS et al., 2009).

A banda na região de  $1.640\text{ cm}^{-1}$  apresenta pico médio e agudo característico de estiramento C=O de aminas, quinonas e cetonas conjugadas. Nas bandas entre  $1.330$  e  $1.400\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos a deformações OH, estiramento de C-O de fenóis, assimétrico do íon

COO<sup>-</sup> e grupamentos do tipo -CH<sub>2</sub> e C-H. Em 1.114 são observados picos que podem ser associados a estiramento C-O ou ser proveniente de vibrações Si-O. Os picos fortes e agudos entre 1.006 e 1.033 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídos a estiramentos C-O e à presença de silicatos (AZEVEDO, 2005).

Os diferentes grupos funcionais constatados no IR corroboram com a forte tendência de adsorção dos metais no sedimento, podendo esse processo ocorrer, devido a interações eletrostáticas com os grupos silanóis (protonados ou não), característicos de mecanismos de troca iônica e também bem como por ligações covalentes com os grupos aminas entre outros.

## 6.2 SISTEMA FIA COM FILTRAÇÃO *ON-LINE* PARA ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS

Para as condições experimentais do sistema FIA (Figura 7) na determinação de ferro, utilizou-se a vazão do fluxo carregador 4,8 mL min<sup>-1</sup> com o intuito de compatibilizar com o fluxo de aspiração do sistema de nebulização FAAS. Na determinação de Cd, a diferença no sistema é o “thermo spray” e a vazão do carregador foi de 0,72 mL min<sup>-1</sup> (SCHIAVO, 2008).

O volume de amostra foi otimizado empiricamente, visando à sensibilidade adequada para cada elemento, bem como a introdução de menor quantidade possível de material particulado para evitar o entupimento da membrana filtrante.

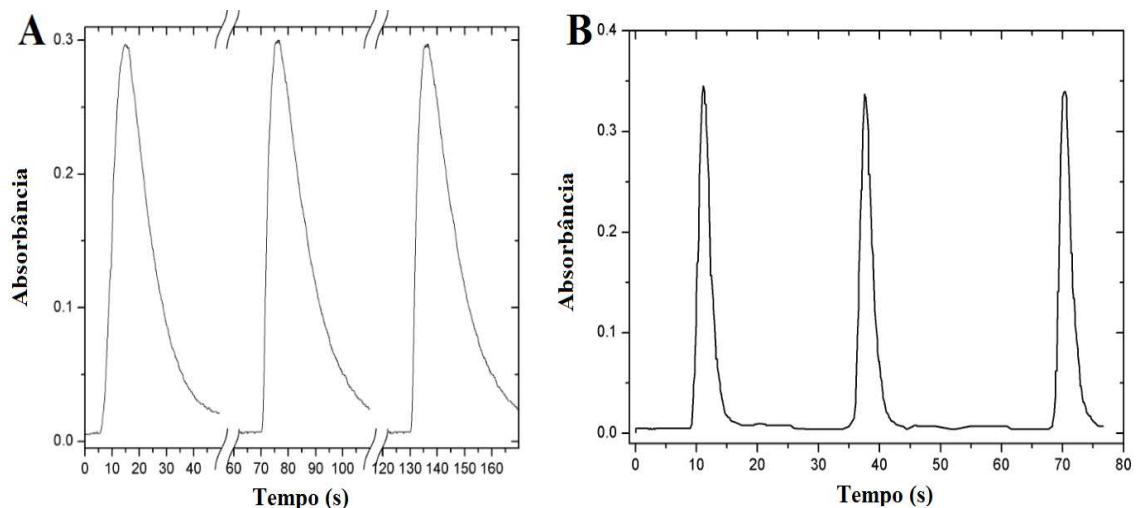


Figura 11 – Registro do sinal FIA para uma amostra de sedimento do UHE Furnas

A) TS-FF-AAS na determinação de cádmio

B) FIA-FAAS na determinação de ferro

Fonte: Do autor.

Na Figura 11 são apresentados os registros de sinais em triplicatas na determinação de cádmio (A) e ferro (B) em uma amostra de sedimento. Os sinais de absorvância foram

computados pela altura do pico e pode-se notar a boa precisão das medidas cujos desvios padrões relativos foram de 1,81 e 1,63 % para cádmio e ferro respectivamente.

A Figura 12 exhibe a curva analítica, empregando-se FAAS na determinação de ferro, com faixa linear entre 10 e 35  $\text{mgL}^{-1}$ . Nota-se a boa linearidade ( $R^2 = 0,9994$ ) e com o limite de quantificação calculado em  $0,65 \text{ mgL}^{-1}$ , podendo-se afirmar que o método empregado apresenta sensibilidade adequada, uma vez que em trabalho anterior, Souza (2010) indicou que as concentrações de ferro em águas e sedimento do ambiente em estudo foi, em média, de 1,2 e  $34 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente.

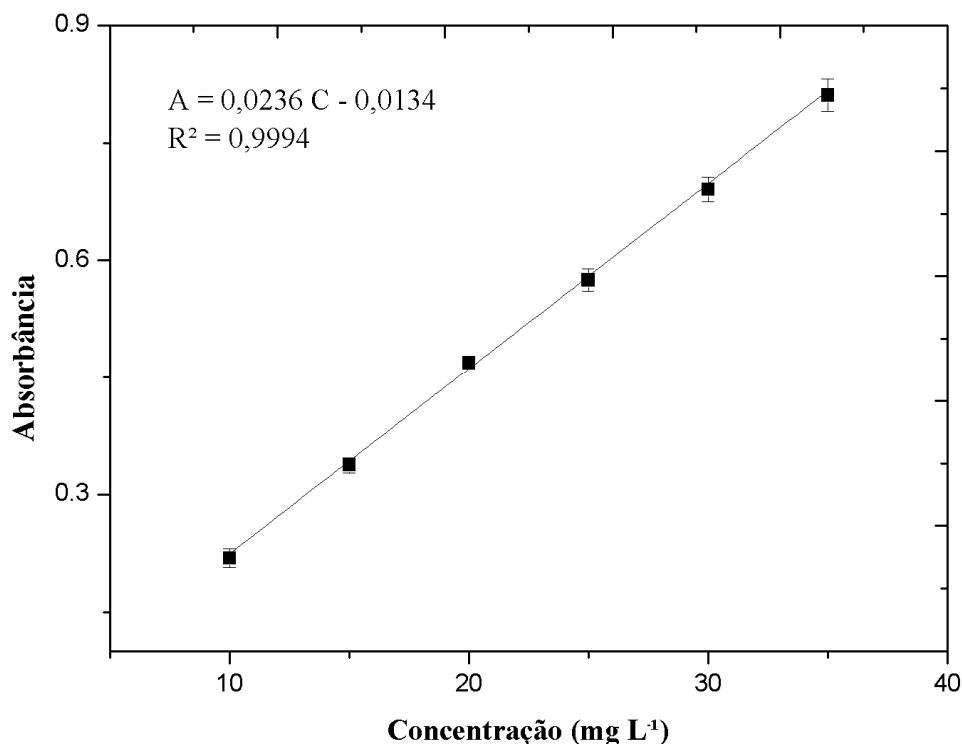


Figura 12 – Curva analítica do Ferro determinado em sistema FIA-FAAS; as barras correspondem ao DPR.  
Fonte: Do autor.

Quanto ao analito cádmio, cujas concentrações são da ordem de  $\mu\text{gL}^{-1}$ , o método de detecção empregado foi o TS-FF-AAS.

Para esse metal foi obtida uma frequência analítica de 60 leituras por hora, utilizando uma alça de amostragem de  $40 \mu\text{L}$ ; valores semelhantes foram obtidos por Schiavo, Neira e Nóbrega (2008), empregando a mesma técnica, e obtiveram uma frequência analítica de 45 leituras por hora com uma alça de amostragem de  $150 \mu\text{L}$ .

Na curva analítica apresentada na Figura 13, pode-se notar boa linearidade ( $R^2 = 0,9993$  e  $0,9990$ ) com duas faixas de resposta linear, semelhante ao trabalho de LIMA, 2011;

sendo a primeira faixa de 5,0 a 50  $\mu\text{gL}^{-1}$  e a segunda de 50 a 900  $\mu\text{gL}^{-1}$  respectivamente, com limite de quantificação de 4,54  $\mu\text{gL}^{-1}$ . Considerando a concentração de cádmio no sedimento em torno de 1,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  obtida nesse mesmo ambiente em trabalho anterior (SOUZA, 2010), pode se considerar que o presente método é adequado para os estudos de adsorção, porém não foi possível verificar a dessorção, pois os teores desorvidos não foram detectáveis.

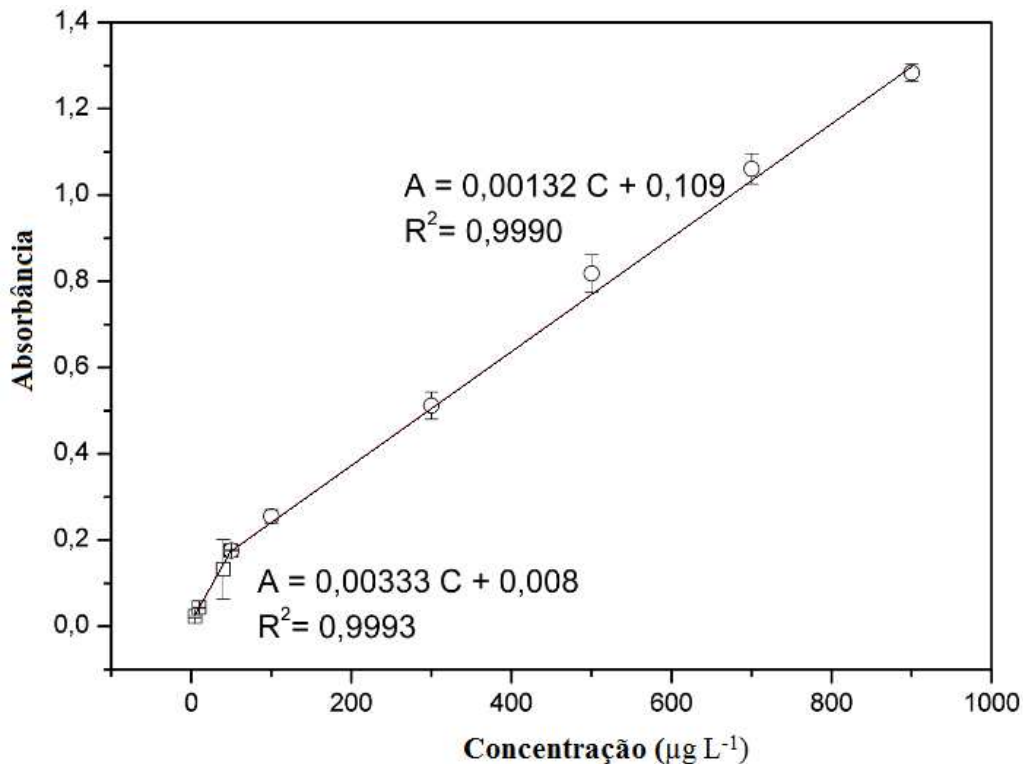


Figura 13 – Curva Analítica do Cádmio empregando FIA-TS-FF-AAS.  
Fonte: Do autor.

### 6.3 ESTUDOS DE DESSORÇÃO

Considerando que o elemento ferro está presente em concentrações relativamente altas, fez-se um estudo para se verificar a dessorção desse elemento. Para tal, utilizou-se o sedimento seco e considerou-se a concentração inicial de ferro como aquela pré-existente (34,0  $\text{mg g}^{-1}$ ), ou seja, a que foi determinada como teor total de ferro no sedimento. Os resultados para os estudos de dessorção de ferro são apresentados na Figura 14. Nota-se que a concentração de ferro dessorvida aumenta com o passar do tempo e alcança o equilíbrio no tempo 300 minutos.

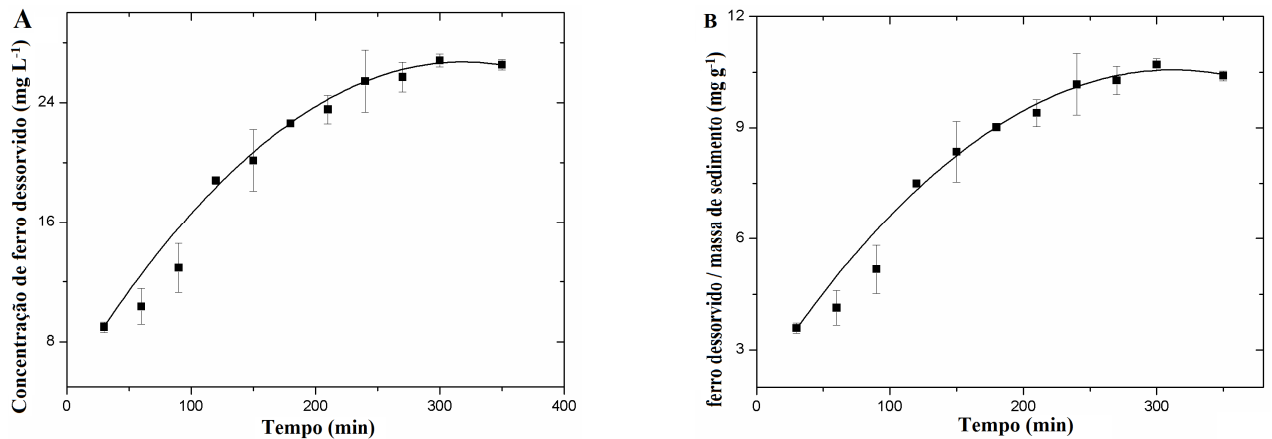


Figura 14 – Dessorção de ferro em sedimento do UHE Furnas

A) Concentração de ferro dessorvido em função do tempo

B) Quantidade de ferro dessorvido por massa de sedimento em função do tempo.

Fonte: Do autor.

A concentração de ferro dessorvida, quando atinge o equilíbrio, foi de 10,7 mg g<sup>-1</sup>. Pode-se inferir que em situações em que houver entrada de água no ambiente, com baixa concentração de ferro, o sedimento poderá suprir parcialmente essa deficiência. Considerando que a concentração de Ferro total no sedimento é cerca de 34 mg g<sup>-1</sup> (SOUZA, 2010), então, aproximadamente 31,5% do ferro existente no sedimento deve estar fracamente ligado e poderá ser disponibilizado para a coluna d'água.

#### 6.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os interesses em estudos de adsorção em geral estão relacionados à pré-concentração de analitos. Assim, na maioria dos trabalhos, estudam-se as melhores condições para que ocorra uma maior adsorção, por exemplo, em etapas de pré-concentração (ANDRADE, 2010) que se deseja adsorver a maior quantidade de analito e, portanto, alcançar um melhor limite de detecção. São relatadas ainda, melhores condições de adsorção, quando se deseja remover com maiores capacidades, poluentes que afetam e comprometem o meio ambiente (VIEIRA, 1999).

No presente trabalho, buscou-se estudar como ocorrem os efeitos de adsorção em sedimento, quando esse é exposto a concentrações elevadas de um metal considerado tóxico, como o cádmio, e outro, considerado essencial para o ecossistema aquático, o ferro. Portanto, o enfoque principal foi propor metodologias de determinação de metais em estudos ambientais para avaliar a capacidade adsortiva do sedimento.

### 6.4.1 Adsorção do ferro

#### 6.4.1.1 Estudo da concentração de equilíbrio do Ferro

Os dados obtidos na construção da curva cinética de adsorção de Ferro pelo sedimento do lago da UHE de Furnas são apresentados na Tabela 3 e Figura 15.

TABELA 3  
Dados da curva cinética

Tempo (min)	Ce (mg/L)	Qe (mg g <sup>-1</sup> )	%Ads
30	23,9	4,030	29,7
60	25,7	3,849	27,4
120	25,4	7,265	42,0
180	24,8	8,950	47,8
240	26,0	9,543	48,4
300	27,8	9,350	46,4
360	27,0	9,600	47,9

Fonte: Do autor.

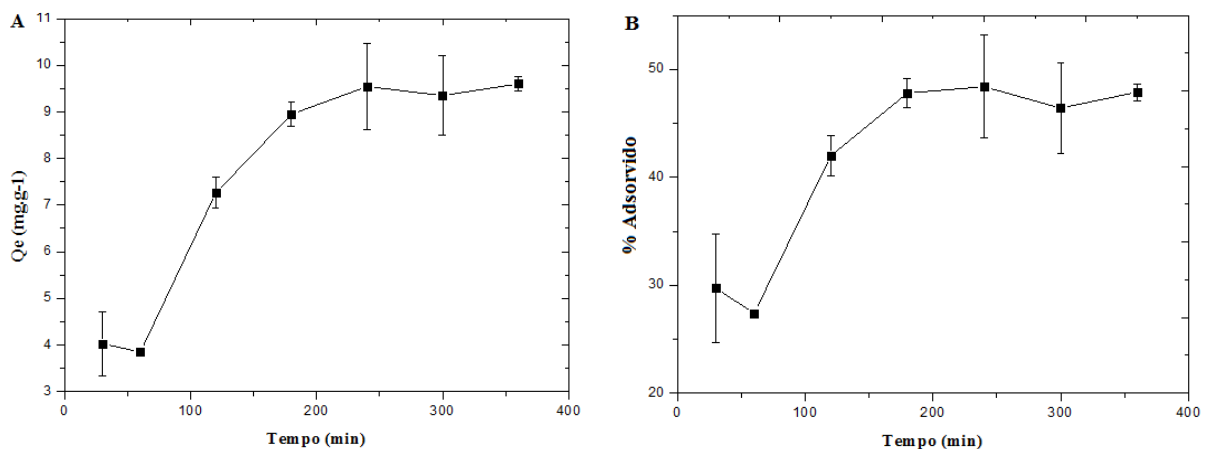


Figura 15 – Adsorção de ferro em sedimento do UHE Furnas

A) Curva cinética de adsorção de ferro

B) Eficiência da remoção do ferro em função do tempo de contato

Fonte: Do autor.

Observa-se que a quantidade de adsorvato por grama de adsorvente aumenta com o tempo de contato e o equilíbrio de adsorção é alcançado após 240 minutos de contato da solução de ferro com o sedimento.

A eficiência da remoção de ferro aumenta em função do tempo de contato, alcançando 48,4% de remoção a partir de 240 minutos, mantendo-se praticamente constante após esse tempo. De maneira similar ao que foi abordado no item de dessorção, pode-se inferir que em

casos de introdução de altas concentrações desse elemento, até 9,5 g de Fe por kg de sedimento poderão ser retirados da água, diminuindo o impacto desse elemento no ecossistema. É importante salientar que, obviamente, as condições naturais do ecossistema devem ser consideradas, pois alterações em pH, potencial de oxirredução, temperatura dentre outros, influenciam significativamente nos mecanismos de adsorção/dessorção dos metais no sedimento.

#### 6.4.1.2 Construção das isotermas de adsorção do Ferro

Os resultados da aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 4 e forneceram os gráficos mostrados nas Figuras 16 e 17.

TABELA 4  
Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

<b>C<sub>i</sub> (mg/L)</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	<b>Q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>e</sub>/Q<sub>e</sub> (g/L)</b>	<b>Ln Q<sub>e</sub></b>	<b>Ln C<sub>e</sub></b>
41,83	19,30	8,99	2,15	2,20	2,96
44,82	21,90	9,15	2,39	2,21	3,09
46,86	26,22	8,23	3,19	2,11	3,27
49,80	29,97	7,92	3,78	2,07	3,40
51,79	31,90	7,95	4,01	2,07	3,46
56,86	35,68	8,45	4,22	2,13	3,57
59,78	38,56	8,49	4,54	2,14	3,65
61,83	44,25	7,02	6,31	1,95	3,79

Fonte: Do autor.

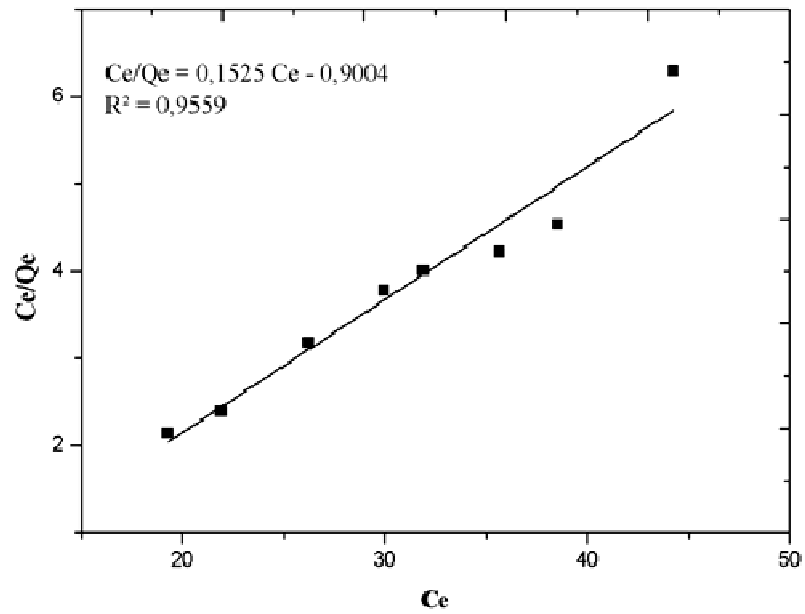


Figura 16 – Isoterma de Langmuir para o elemento Ferro.  
Fonte: Do autor.

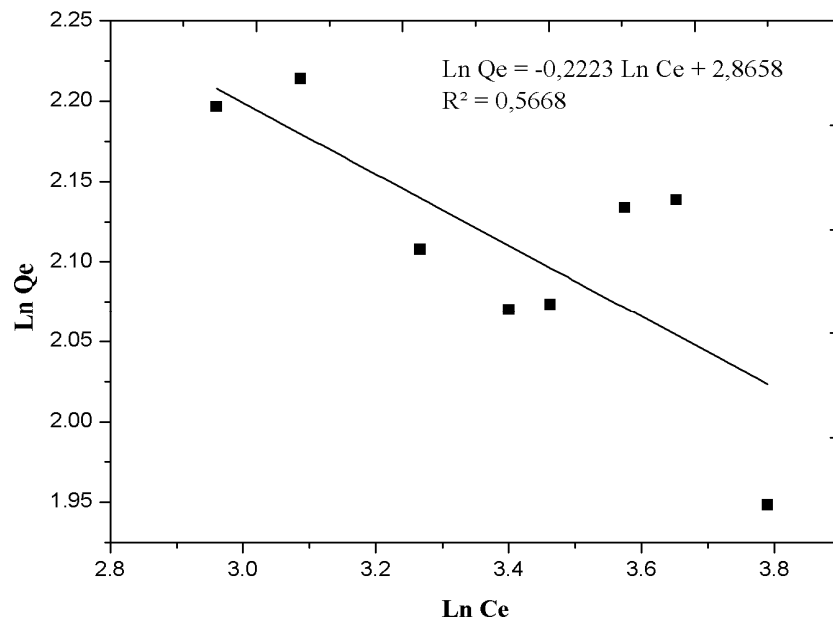


Figura 17 – Isoterma de Freundlich para o elemento Ferro.  
Fonte: Do autor.

Os valores das constantes calculadas com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5  
Constantes de Langmuir e de Freundlich

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
Qm (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
0,169	6,5573	0,9559	17,563	-0,222	0,5668

Fonte: Do autor.

Analisando-se os resultados da Tabela 5, observa-se que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever o processo de adsorção do ferro sobre o sedimento do lago da UEH Furnas, pois apresenta maior coeficiente de correlação linear.

O valor  $R_L$  0,4738 calculado indica que adsorção acontece em uma superfície homogênea e constitui uma monocamada sem interação entre os íons adsorvidos, segundo Wang (2006); quando ocorre adsorção em monocamada prevalecem os mecanismos de interação eletrostática, provavelmente os grupos silanóis (pKa = 3,5) (SKOOG, 2002) devam estar desprotonados no pH estudado (6,5) e por isso adsorvem os metais com cargas positivas como o ferro.

#### 6.4.2 Aplicação de modelos cinéticos para ferro

No estudo de modelos cinéticos foram utilizadas equações pseudoprimeira e segunda ordens na avaliação da cinética de adsorção. Segundo Coelho (2006), a adsorção do adsorvato no interior do adsorvente é relativamente rápida, se comparado ao seu transporte para superfície externa do adsorvente e a sua difusão para dentro dos poros do adsorvente, sendo essas as duas etapas que a antecedem no processo de adsorção.

A fim de avaliar a adsorção de um adsorvato em um adsorvente, alguns parâmetros cinéticos podem ser empregados, que incluem modelos de pseudoprimeira e segunda ordens como mencionado na seção 2.5. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6 e Figuras 18 e 19.

TABELA 6

Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordens para o elemento Ferro.

Tempo (min)	Log (Qeq-Qt)	t/Qt
30	-2,26	7443,39
60	-2,24	15589,55
120	-2,64	16517,91
180	-3,23	20111,47
240	-	25148,71
300	-3,71	32087,43
360	-	37497,26

Fonte: Do autor.

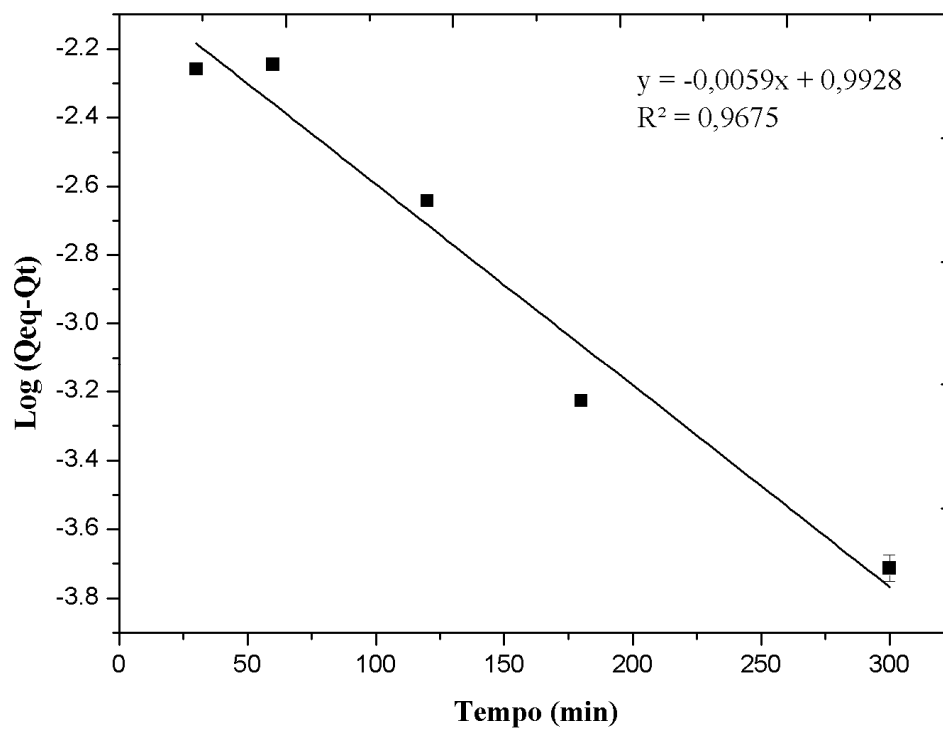


Figura 18 – Modelo cinético de pseudoprima ordem para o elemento Ferro.

Fonte: Do autor.

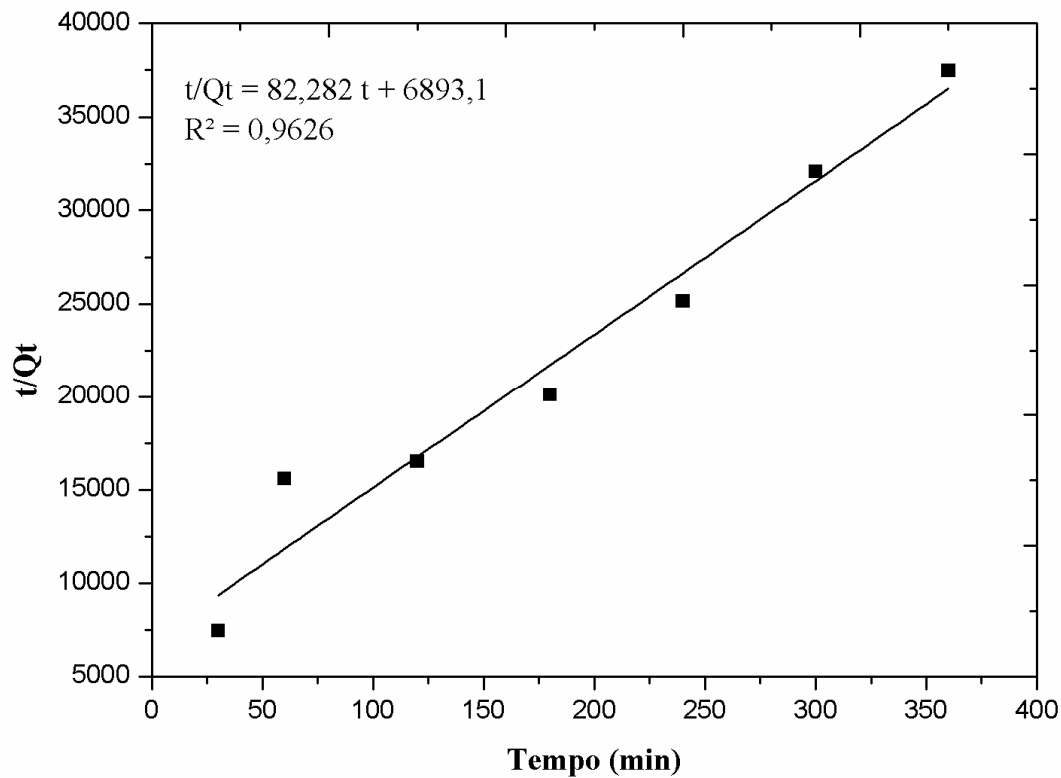


Figura 19 – Modelo cinético de pseudosegunda ordem para o elemento Ferro.  
Fonte: Do autor.

TABELA 7

Parâmetro cinético e coeficientes de correlação para adsorção de Ferro ( $Q_{eq}$  experimental =  $9,5432 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

Modelo cinético	K	$Q_e$ teórico	$R^2$
Primeira ordem	$13,58 \text{ min}^{-1}$	$9,8355 \text{ mg.g}^{-1}$	0,9675
Segunda ordem	$0,98 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$0,0122 \text{ mg.g}^{-1}$	0,9626

Fonte: Do autor.

Conforme a Tabela 7, verifica-se que o modelo cinético pseudoprimeira ordem é o que apresenta melhor ajuste aos dados experimentais nos estudos cinéticos, fornecendo melhor coeficiente de correlação linear 0,9675, indicando que a quantidade adsorvida de ferro em sedimento é  $9,5432 \text{ mg g}^{-1}$ , semelhante ao valor teórico de  $9,8355 \text{ mg g}^{-1}$ .

Dessa forma, pode-se dizer que a adsorção de ferro no sedimento ocorre apenas em um único sítio ativo de sua superfície (ANDRADE, 2010).

### 6.4.3 Adsorção de cádmio

#### 6.4.3.1 Estudo da concentração de equilíbrio de Cádmio

Os dados obtidos na construção da curva cinética de adsorção de Cádmio pelo sedimento do lago da UHE de Furnas são apresentados na Tabela 8 e Figura 20.

TABELA 8  
Dados da curva cinética

Tempo (min)	Ce (mg/L)	Qe (mg g <sup>-1</sup> )	%Ads
0	0,58	0,0206	3,56
5	0,42	0,1782	42,26
10	0,31	0,2940	96,08
15	0,31	0,2920	94,80
20	0,31	0,2924	95,10

Fonte: Do autor.

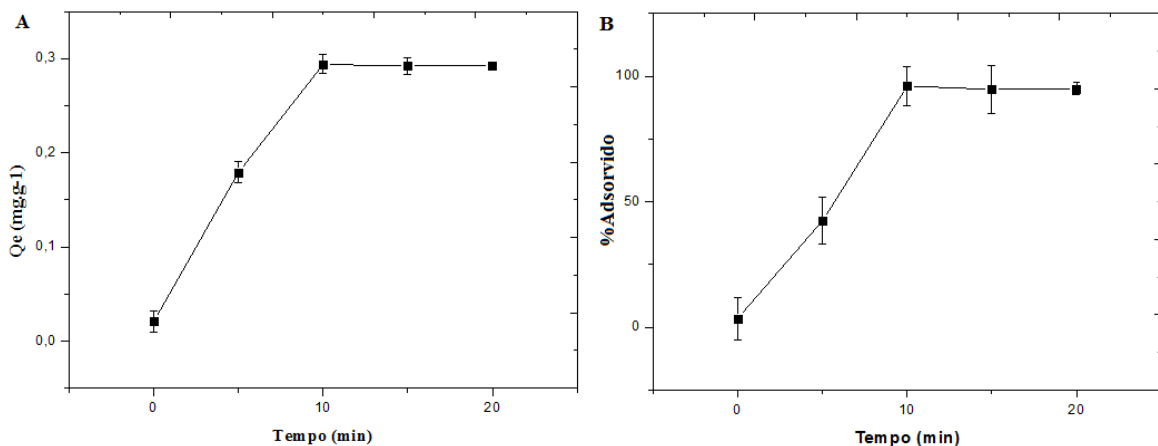


Figura 20 – Adsorção de cádmio em sedimento do UHE Furnas

A) Curva cinética de adsorção de cádmio

B) Eficiência da remoção do cádmio em função do tempo de contato.

Fonte: Do autor.

No caso do cádmio, observa-se que quantidade adsorvida por grama de adsorvente aumenta com o tempo de contato e o equilíbrio de adsorção é alcançado após 10 minutos de contato da solução contendo cádmio com o sedimento (Figura 20(B)), alcançando 96,08 % de remoção. Com essa capacidade adsorvente percebe-se que há uma grande afinidade do adsorvato com o adsorvente. Nesse contexto, pode-se inferir que, em casos de introdução de cádmio no ambiente estudado, cerca de 0,294 mg poderá ser adsorvida por grama de sedimento (Figura 20 (A)).

Em consulta à literatura, foram observados valores diferenciados de capacidades

adsortivas para cádmio em sedimentos do ambiente estudado e de rios como Mississippi – USA ( $2.896 \text{ mg g}^{-1}$ ) (SEO; YU; DELAUNE, 2008, Lathkill, Wye, Swale, Brook – Reino Unido ( $4.154, 3.375, 3.464, 2.963 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente) (DUDDRIDGE; WAINWRIGHT, 1981). Isso mostra que por se tratar de um reservatório/represa, a capacidade adsortiva diminui significativamente comprovando sua menor capacidade de autodepuração.

#### 6.4.3.2 Construção das isotermas de adsorção do Cádmio

Os resultados da aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 9 e forneceram os gráficos mostrados nas Figuras 21 e 22.

TABELA 9  
Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

Ci (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe (mg g <sup>-1</sup> )	Ce/Qe (g/L)	Ln Qe	Ln Ce
0,2	0,13	0,07	1,74	-2,62	-2,06
0,3	0,22	0,08	2,86	-2,56	-1,50
0,4	0,35	0,05	6,69	-2,96	-1,06
0,5	0,43	0,07	6,14	-2,66	-0,84
0,6	0,52	0,08	6,42	-2,52	-0,66
0,7	0,64	0,06	10,95	-2,84	-0,44
0,8	0,73	0,07	10,18	-2,64	-0,32
0,9	0,77	0,13	6,10	-2,07	-0,26

Fonte: Do autor.

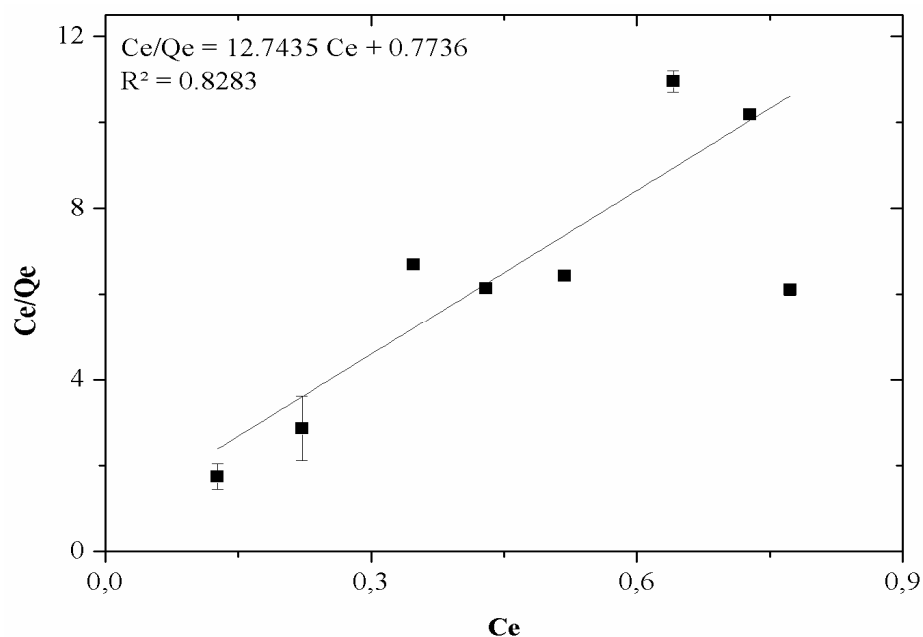


Figura 21 – Isoterma de Langmuir para o elemento Cádmio.  
Fonte: Do autor.

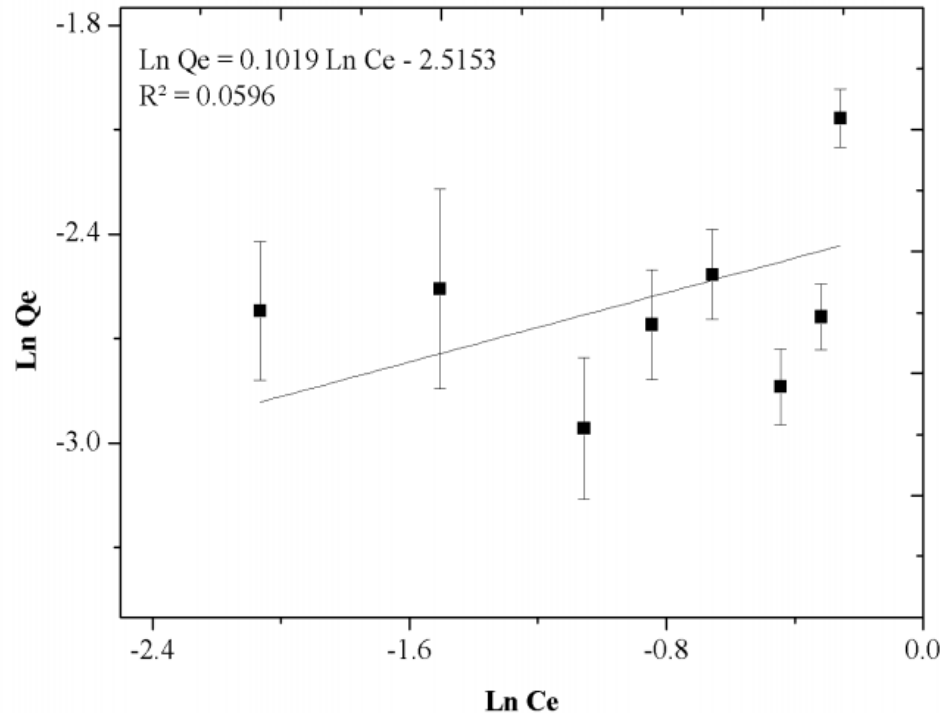


Figura 22 – Isoterma de Freundlich para o elemento Cádmio.  
Fonte: Do autor.

Os valores das constantes calculadas com os modelos de Langmuir e Freundlich e dos respectivos coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 10.

TABELA 10  
Constantes de Langmuir e de Freundlich

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
7,991	0,093	0,828	0,081	0,102	0,059

Fonte: Do autor.

Analisando-se os resultados da Tabela 10, observa-se que o modelo de Langmuir é o mais adequado para descrever o processo de adsorção do Cádmio sobre o sedimento do reservatório da UEH Furnas, pois apresenta maior coeficiente de correlação linear. O valor de R<sub>L</sub> 0,5717 calculado indica que adsorção acontece em uma superfície homogênea e constitui uma monocamada sem interação entre os íons adsorvidos.

Com os resultados obtidos, empregando a metodologia de análise por injeção em fluxo (FIA), foram observadas várias vantagens dos sistemas FIA-FAAS e FIA-TS-FF-AAS em relação ao sistema convencional de estudo de Isotermas de Adsorção, que podem ser mencionadas: menor susceptibilidade à contaminação, o que implica em maior exatidão e,

principalmente, maior frequência de determinações com 60 e 144 leituras/hora na determinação de cádmio e ferro (Figura 11), respectivamente. Para efeito de comparação, tem-se que o tempo estimado para uma filtração a vácuo convencional é em torno de 20 minutos com filtro da mesma porosidade utilizado no presente trabalho.

#### 6.4.4 Aplicação de modelos cinéticos para cádmio

Assim como no estudo cinético de adsorção do ferro, buscou-se a utilização de modelos de pseudoprimeira e segunda ordens como mencionado na seção 2.5. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 11, Figuras 23 e 24, onde são apresentados os parâmetros cinéticos e coeficientes de correlação dos modelos estudados.

TABELA 11

Variáveis dos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem

<b>Tempo (min)</b>	<b>Log (Qeq-Qt)</b>	<b>t/Qt</b>
0	-0,55	00,00
5	-0,90	28,05
10	-1,95	34,01
15	-1,88	51,37
20	-1,89	68,40

Fonte: Do autor.

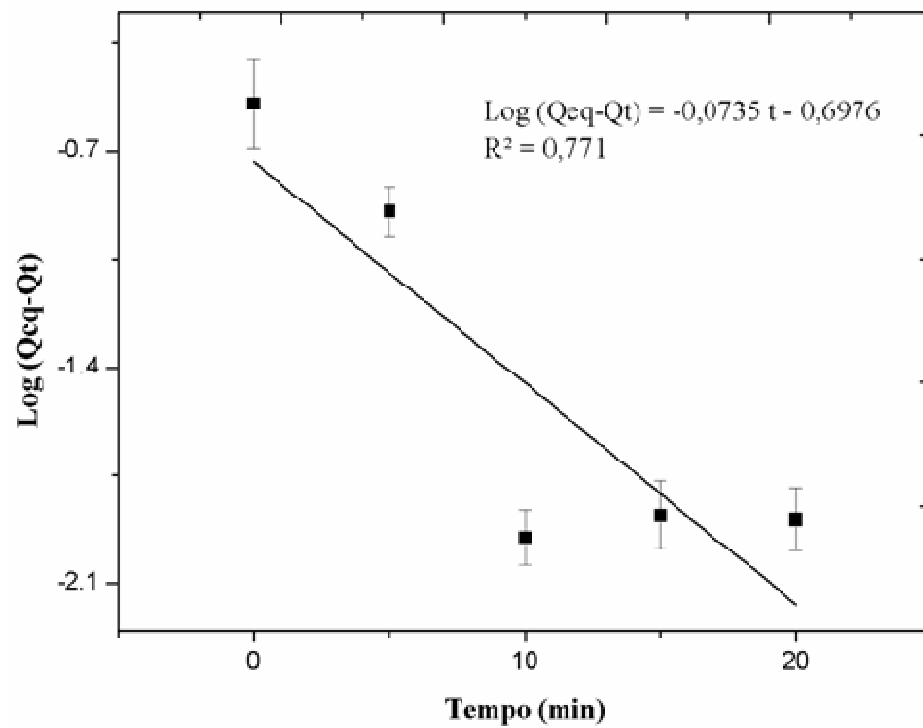


Figura 23 – Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para o elemento Cádmiio.  
 Fonte: Do autor.

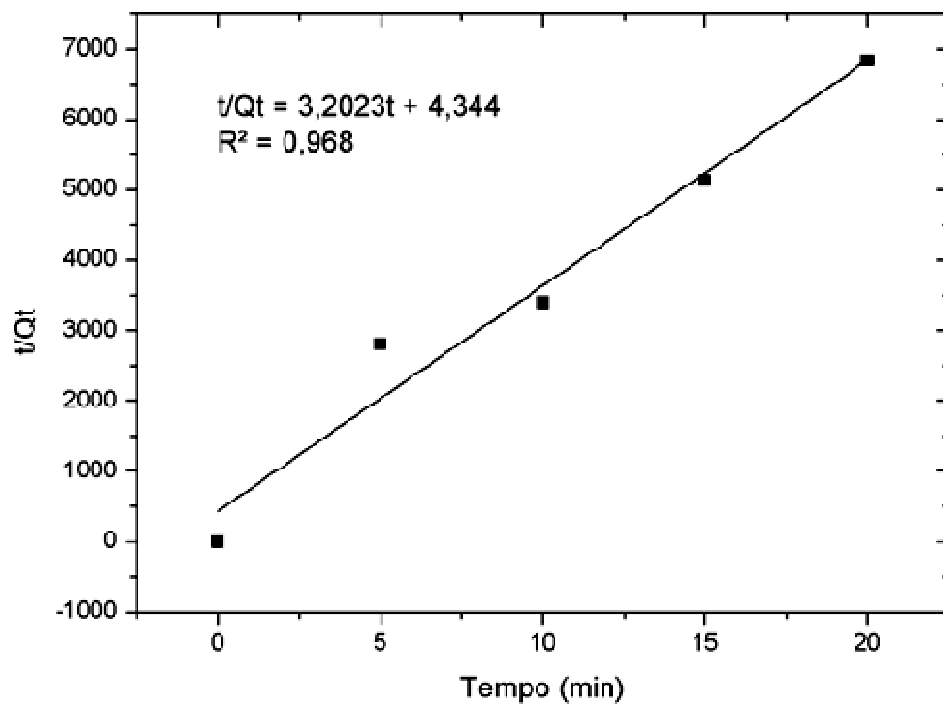


Figura 24 – Modelo cinético de pseudossegunda ordem para o elemento Cádmiio.  
 Fonte: Do autor.

TABELA 12

Parâmetro cinético e coeficientes de correlação para adsorção de Cádmió ( $Q_{eq}$  experimental = 0,3052 mg.g<sup>-1</sup>)

<b>Modelo cinético</b>	<b>K</b>	<b>Q<sub>e</sub> teórico</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Primeira ordem	169,27 min <sup>-1</sup>	0,2006 mg.g <sup>-1</sup>	0,771
Segunda ordem	2,36 g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	0,3123 mg.g <sup>-1</sup>	0,968

Fonte: Do autor.

Conforme a Tabela 12, verifica-se que o modelo cinético pseudossegunda ordem é o que apresenta melhor ajuste aos dados experimentais nos estudos cinéticos, fornecendo melhor coeficiente de correlação linear 0,968, com uma capacidade adsorvativa de 0,3052 mg g<sup>-1</sup> próxima ao valor teórico, de 0,3123 mg g<sup>-1</sup>, indicando que no processo de adsorção o adsorvato liga-se a dois sítios ativos da superfície do adsorvente (ANDRADE, 2010) e o mecanismo de velocidade se dá por adsorção química (reação química) (COELHO, 2006).

## 7 CONCLUSÃO

Os métodos desenvolvidos para estudos de adsorção de cádmio e ferro com filtração “*on line*” mostraram ser menos susceptíveis a erros por contaminação, apresentaram rapidez na realização das análises exibindo altas frequências analíticas tanto para determinação de ferro, como a de cádmio e ainda resultados satisfatórios.

Para verificar a viabilidade do método, foram construídas isotermas de adsorção para descrever a capacidade adsorptiva do sedimento. Ambos os metais seguem o modelo de Langmuir, indicando que a adsorção ocorre em monocamada.

A adsorção de ferro pelo sedimento segue a cinética de pseudoprimeira ordem apresentando resultados experimentais ( $Q_e = 9,5432 \text{ mg g}^{-1}$ ) similar ao valor teórico ( $Q_e = 9,8355 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Já, a adsorção de cádmio pelo sedimento segue a cinética de pseudossegunda ordem apresentando resultados experimentais ( $Q_e = 0,3123 \text{ mg g}^{-1}$ ) similar ao valor teórico ( $Q_e = 0,3052 \text{ mg g}^{-1}$ ).

A metodologia proposta permite avaliar o nível de contaminação das bacias sedimentares, bem como propor procedimentos para remediar com eficiência em casos de acidentes químicos.

## REFERÊNCIAS

- ACAR, O. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETTAS using a Sc + Pd + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> chemical modifier. **Talanta**, v. 65, n. 3, p. 672-677, 2005.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A, Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon, **Biochemical Engineering Journal**, v.36, p. 174-181, 2007.
- ANDRADE, F. N. **Emprego de polímero híbrido poli (vinilimidazol)-sílica impresso ionicamente para pré-concentração de chumbo com posterior detecção por TS-FF-AAS**. 2010. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2010.
- AZEVEDO, J. C. R. **Estudo biogeoquímico da Lagoa dos Patos – MS, pertencente à planície de inundação do alto do Rio Paraná**. 2005. 214f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2005.
- BEVILACQUA, J. E. et al. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê, **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.1, p. 26-33, 2009.
- BICUDO, C. E. M; BICUDO, D. C. **Amostragem em limnologia**. São Carlos: Rima, p. 295-317, 2004.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**. Brasília, DF, mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 22 set. 2011.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**. Brasília, DF, mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 22 set. 2011.
- CALATAYUD, J. M. **Flow Injection Analysis of Pharmaceuticals: Automation in the Laboratory**, Bristol: Taylor & Francis, 1995.
- ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.
- COELHO, T. L. **Estudos de adsorção de Cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epiclorigrina e impregnadas com heparina**. 2006. 73 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- DEL AGUILA, L.M.R. **Gradiente trófico no rio Sapucaí (Reservatório de Furnas-MG): relação com a distribuição do zooplâncton e os usos do solo**. 2001. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2001.

- DIAS, B. O. et al. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 4, p. 885-894, jul/ago. 2009.
- DUDDRIDGE, J. E.; WAINWRIGHT, M. Heavy metals in river sediments – Calculation of metal adsorption maxima using Langmuir and Freundlich isotherms. **Environmental Pollution (Series B)**, v. 2, p. 387-397, 1981.
- FATIBELLO-FILHO, O.; NÓBREGA, J. A.; GUARITÁ-SANTOS, A. J. M. Flow injection potentiometric determination of saccharin in dietary products with relocation of filtration unit. **Talanta**. v. 41, n. 5, p. 731-734, 1994.
- FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S. A. **Relatório UHE de Furnas**. Belo Horizonte: Plâncton Consultoria LTDA, 110f. 2004.
- GASPAR, A.; BERNDT, H. Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) - a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/L concentration range, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 587-597, 2000.
- GIL, A.; ASSIS, F. C. C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S. A. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. **Chemical Engineering Journal**. v. 168, p. 1032–1040, 2011.
- GILES, C. H. et al. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the Chemical Society**. v. 0, p. 3973-3993, 1960.
- HARPER, K.; OLIVEIRA, A. P. Determinação de elementos traço em solos e lodos de esgoto por ICP-OES. **Revista Analytica**. São Paulo, n. 23, p. 53-59, 2006.
- HONGHONG, Y. et al. Adsorption separation of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> on microwave activated carbon. **Chemical Engineering Journal**. v. 215-216, p. 635-642, 2013.
- KOVALEV, I. A. et al. FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. **Talanta**, v. 52, n. 1, p. 39-50, 2000.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução de Toma, H. E.; Araki, K.; Rocha, R. C. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- LIMA, G. F. et al. Direct Introduction of Water Sample in Multisegmented Flow-Injection Analysis for Sulfide Determination. **Analytical Sciences**, v. 27, p. 309-313, 2011.
- LIMA, M. C. et al. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.
- LOCATELLI, C.; TORSI, G. Simultaneous voltammetric determination of toxic metals in sediments. **Talanta**. v. 46, n. 4, p. 623-639, 1997.

MENDIL, D. et al. Determination of trace metals in different fish species and sediments from the River Yesilirmak in Tokat, Turkey. **Food and Chemical Toxicology**, n. 48, p. 1383-1392, 2010.

NAVARRO, E. M. G. et al. Comparison of USEPA 3050B and ISO 14869-1:2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1443-1449, 2011.

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**. 2007.172f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 2007.

PEREIRA, J. S. F. et al. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, n. 96, p. 4-11, 2010.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

PINTO-COELHO, R. M.; CORGOSINHO, P. H. Alterações na estrutura do zooplactn em resposta a um gradiente de trofia no reservatório de Furnas, Minas Gerais. *In*: VIII SEMINÁRIO REGIONAL DE ECOLOGIA, **Anais...** São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais, v. 8, p. 1173-1188, 1998.

PORPINO, K. K. P. et al. Fe (II) adsorption on *ucides cordatus* crab shells. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 928-932, 2011.

PORPINO, K. K. P. **Bissoro de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SAHUQUILLO, A. et al. Application of focused-microwave wet digestion to the determination of trace metals in human gallstones by ICP/AES. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. n. 14, p. 96-99, 2000.

SAITOH, K. et al. Simultaneous flow-injection determination of iron (II) and total iron by micelle enhanced luminol chemiluminescence. **Analytica Chimica Acta**, n. 376, p. 247-254, 1998.

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.

SAVIO, M. et al.. Study of matrix effects and spectral interferences in the determination of lead in sediments, sludges and soils by SR-ETAAS using slurry sampling. **Talanta**, v. 82, n. 2, p. 523-527, 2010.

SEMENSATTO-JR, D. L. et al. Metais e não metais em sedimentos de um manguezal não-poluído, Ilha do Cardoso, Cananéia (SP). **Revista Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 34, n. 2, p. 25-31, 2007.

SCHIAVO, D.; NEIRA, J. Y.; NÓBREGA, J. A. Direct determination of Cd, Cu and Pb in wines and grape juices by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 76, p. 1113-1118, 2008.

SEO, D. C.; YU, K.; DELAUNE, R. D. Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Bath and column experiments. **Chemosphere**, n. 73, 1757-1764, 2008.

SILVA, L. C., et al. Invasion of the dinoflagellate *Ceratium furcoides*(Levander) Langhans 1925 at tropical reservoir and its relation to environmental variables. **Biota Neotrópica**, Campinas, v. 12, n. 2, p. 93 – 100, abr/jun. 2012.

SILVA, M. R. C. **Estudo de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Moji-Guaçu, com Ênfase na determinação de Metais**. 2002. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SKOOG, D. A. **Princípios de análise instrumental**. 8. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, P. M. J. **Avaliação do perfil vertical da concentração de metais em sedimentos da Represa da UHE de Furnas**. 2010. 83f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2010.

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

TUNDISE, J.G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de textos, 2008.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B**. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. 1996. 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: 20 set. 2011.

USEPA. 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: 29 set. 2011.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3052**. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. 1996. 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: 14 set. 2011.

VALCÁRCEL, M.; CÁRDENAS, M. S. **Automatización y Miniaturización en Química Analítica**. Barcelona: Spring, 2000.

VIEIRA, E. M. et al. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2, 4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 305-308, 1999.

WANG, X. et al. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge. **Journal of Environmental Sciences**, v. 18, n. 5, p. 840-844, 2006.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3. ed. Weinheim, New York, Chichester, Toronto, Brisbane, Singapore: Wiley-VHC, 1999.

WHO. World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**, 4. ed. Malta: Gutemberg, 2011.

YOUSSEF, D.H.; EL-SAID, G. F. Assessment of some heavy metals in surface sediments of the Aqaba Gulf, Egypt. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.180, n. 1 - 4, p. 229-242, 2011.