UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
Programa de Pós Graduação em Química

FABIO FERREIRA DA SILVA

**Avaliação da Mobilidade de Arsênio, Cádmio,
Cromo, Cobre, Níquel, Chumbo e Zinco nos
Sedimentos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape**

São Paulo

Data de depósito na SPG

Versão Corrigida

04/02/2014

FABIO FERREIRA DA SILVA

Fabio Ferreira da Silva

**Avaliação da Mobilidade de Arsênio, Cádmio, Cromo,
Cobre, Níquel, Chumbo e Zinco nos Sedimentos da Bacia
do Rio Ribeira de Iguape**

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências Químicas

Orientador: Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

São Paulo

2014

Dedicatórias

Este trabalho foi fruto do empenho de muitos.

Dedico a Família que me recebeu e me acompanha neste mundo:

à minha Amada Esposa Ana Paula Sacone da Silva Ferreira pelo incondicional apoio,

à minha Mãe Maria do Carmo Oliveira Silva,

ao meu Pai Laércio Ferreira da Silva,

aos meus Irmãos Fernando & Rafael Ferreira da Silva

e a Todos os Amigos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano pela confiança, empenho, orientação e amizade que me conduziram por este caminho.

Ao Dr. Gilson Alves Quináglia pelo imensurável apoio e inspiração.

Ao meu grande Amigo André Santos pelo apoio, confiança e compreensão.

Ao Dr. Marcelo Antônio Morgano pelo trabalho empenhado.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo e aos amigos do GAPE – Alexandre Fioroto, Daniel Silvestre, Gislayne Kelmer, Luiza Albuquerque, Maciel Luz, Priscila Cesari e Raquel Rainone.

A CETESB e equipe - Coimbra, Viana, Flávia, Gordela e Elimar - pelas campanhas de coleta de amostras.

A equipe da Agilent Technologies - Adriano Peron, Daniela Daniel, Kumi Shiota, e Susan Strong - pelo inestimável apoio e incentivo.

Ao ITAL e equipe – Elisabete Saron, Leandro Peron e Raquel Milani - pelo imenso apoio na execução do trabalho.

Aos meus amigos Deolinda Martins e Romão Bezerra pelo apoio e inspiração de caráter.

Aos meus amigos de sempre Danilo Dakar, Diogo Almeida, José Ricardo, Rafael Terada e Thiago Cantarelli.

Ao meu grande amigo Felipe Trevisan pelas belas ilustrações.

Ao meu irmão eleito Alexandre Luiz de Souza.

À minha Mãe, razão primeira de todas as coisas.

À minha Esposa, mais que o Amor da minha Vida, minha própria Vida.

E a todos que contribuíram em toda esta caminhada.

MUITO OBRIGADO

RESUMO

da Silva, F. F. **Avaliação da mobilidade de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos sedimentos da Bacia do Rio Ribeira de Iguape**. 2014. 248p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O trabalho teve como objetivo principal a determinação dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas águas da coluna d'água, águas intersticiais e no digerido total e extratos de sedimentos da bacia do Rio Ribeira de Iguape com a finalidade de avaliar a mobilidade e contribuir no entendimento do risco ambiental que esses elementos estão provocando a esta bacia nos dias atuais. Métodos baseados em espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foram desenvolvidos para as determinações dos elementos de interesse nas amostras. Os métodos desenvolvidos por ICP-MS, com o sistema de reação octopolar de terceira geração (ORS^{3®}) para remoção de interferentes, foram os que atenderam todas as exigências em termos de sensibilidade e limites de detecção alcançados para todas as amostras analisadas. Foram coletadas 8 amostras de água da coluna d'água e sedimento ao longo da bacia do rio Ribeira de Iguape. Durante a coleta foram feitas determinações do pH, condutividade e OD nas amostras de água e pH e E_H nas amostras de sedimento. As amostras de água foram preservadas em pH < 2, mantida a -20 °C. No laboratório, antes das análises, as amostras de água foram filtradas em membrana 0,45 µm e determinadas no ICP-MS. As concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em todas as amostras de água foram muito baixas, podendo ser enquadradas nos critérios da Classe 1. As amostras de sedimento sem água intersticial foram secas a 50 °C, moídas e submetidas às análises para determinações totais dos elementos. As amostras de sedimentos foram avaliadas segundo valores de TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*) do CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*). Na amostra do ponto P5 de coleta, do Rio Betari, foram encontradas concentrações dos elementos acima do PEL. Esta amostra foi submetida a extrações sequenciais, seguindo os protocolos BCR e de Tessier, além de extração em fração única (EFU), com soluções de CaCl₂, CH₃COOH e EDTA. Nas águas intersticiais foram feitas as determinações dos elementos e na amostra do ponto P5 também análise de especiação de As por HPLC-ICP-MS. Foi encontrada concentrações relevantes de As(III) na água intersticial, que indicou a provável presença de HAsO_{2(aq)}, que pode ser confirmada pela medida de E_H (-144 mV) do sedimento. As determinações totais na água da coluna d'água, água intersticial, no digerido e nos extratos do sedimento permitiram concluir que, embora a amostra do ponto P5, tenha apresentado elevadas concentrações de alguns dos elementos estudados (As, Pb e Zn), a mobilização da maior parte destes elementos só foi conseguida em condições químicas (HF, HNO₃, HCl) e físicas muito drásticas, levando a concluir que estes elementos estão fortemente associados a matriz do sedimento e, portanto, não apresentam riscos aparente de contaminação da água.

Palavras-chave: Ribeira de Iguape, Rio Betari, água intersticial, sedimentos, mobilidade, arsênio, chumbo, zinco

ABSTRACT

da Silva, F. F. **Evaluation of the mobility of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the sediment of the Ribeira de Iguape River Watershed.** 2014. 248p. Thesis (PhD) - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work aimed the total As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn determination in samples of water column, pore water and total digested extracts river sediments from the Ribeira de Iguape watershed in order to evaluate the mobility and contribute to understanding of environmental risk that these elements are causing in this watershed nowadays. Methods based on simultaneous atomic absorption spectrometry with graphite furnace (SIMAAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) have been developed for elemental determination. The methods developed by ICP - MS, with the third generation octopolar reaction system (ORS^{3®}) for interference removal, were those that met all the requirements in terms of sensitivity and detection limits achieved for all samples analyzed. 8 water samples from the water column and sediment along the Ribeira River watershed were collected. During sampling determinations of pH, conductivity and DO (Dissolved Oxygen) were made in water samples also pH and E_H in the sediment samples. Water samples were preserved at pH < 2 and maintained at -20 °C. In laboratory, prior to analysis, water samples were filtered through 0.45 µm membrane and analyzed by ICP-MS. The As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn concentrations in all water samples were very low, and may be framed to the Class 1 in Brazilian criteria of water quality. Sediment samples without pore water were dried at 50 °C, ground and subjected to analyzes for total element determinations. The sediment samples were evaluated according to values of TEL (Threshold Effect Level) and PEL (Probable Effect Level) from CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). In sediment sample collected at point P5, Betari River, elemental concentration was found above PEL. This sample was subjected to sequential extractions, following BCR and Tessier protocols beyond single fraction extractions with CaCl₂ and EDTA CH₃COOH solutions. Interstitial waters was analyzed for determinations of elements, also in the sample from point P5 the speciation analysis with HPLC-ICP-MS were made. The presence of relevant concentrations of As(III) was identified in the interstitial water that indicated the likely presence of HAsO_{2(aq)}, which can be confirmed by the E_H (-144 mV) measurement of the sediment. The total water determinations in the water column, pore water, and digested in the sediment extracts showed that, although one sample at point P5, has shown high concentrations of some of the analyzed elements (As, Pb and Zn), the majority mobilization of these elements is achieved only in very drastic physical chemical conditions (HF, HNO₃, HCl) and leading to the conclusion that these elements are strongly associated with the sediment matrix and therefore do not exhibit apparent risk of water contamination.

Keywords: Ribeira de Iguape, Betari River, interstitial water, sediments, mobility, arsenic, lead, zinc

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS = Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica)

AsB = Arsenobetaína

AsC = Arsenocolina

BCR = Community Bureau of Reference

BEC = Background Equivalent Concentration

BEDS = Biological Effects Database for Sediments

CCME = Canadian Council of Ministers of the Environment

CETESB = Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CID = Charge Injection Device

CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente

CPRM = Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

CTI = Capacidade de Troca Iônica

DMAA = Ácido Dimetilarsônico

DNA = Desoxyribonucleic Acid (Ácido Desoxirribonucleico)

DOCEGEO = Rio Doce Geologia e Mineração

DP = Desvio Padrão

DPR = Desvio Padrão relativo

DTPA = Ácido Dietilenotriaminopenta-acético

EDL = Electroless Discharge Lamp

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)

EDTA = Ácido etilenodiamino tetra-acético

EFU = Extrações de Fração Única

E_H = Potencial Redox

EPT = Elementos Potencialmente Tóxicos

EUA = Estados Unidos da América

FAAS = Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)

GF AAS = Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite)

He = Helium Mode

HEHe = High Energy Helium Mode

HMI[®] = High Matriz Introducton

HPLC = High Pressure Liquid Chromatographer (Cromatógrafo Líquido de Alta Pressão)

HPLC-ICP-MS = High Pressure Liquid Chromatographer coupled with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Cromatógrafo Líquido de Alta Pressão acoplado a Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)

ICP OES = Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)

ICP-MS = Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)

IDH = Índice de Desenvolvimento Humano

IGG = Instituto Geográfico e Geológico

IPT = Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IR = Infrared (Infravermelho)

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

KED = Kinect Energy Discrimination (Discriminação de Energia Cinética)

LAN = Local Area Network (Rede para Área Local)

LD = Limite de Detecção

LD₅₀ = Lethal Dose (Dose Letal) para 50% de uma população estudada

LQ = Limite de Quantificação

LQA = Limite de Quantificação para Água

LQS = Limite de Quantificação para Sedimento

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

MMAA = Ácido Monometilarsônico

MRC = Material de Referência Certificado

MT = Metalotioneína

OD = Oxigênio Dissolvido

ORS^{3®} = Octopole Reaction System Third Generation (Sistema de Reação Octopolar de 3ª geração)

PEAR = Parque Estadual do Alto Ribeira

PEEK = Polyether Ether Ketone

PEL = Probable Effect Level (Nível Provável de Efeito)

PES = Protocolos de Extrações Sequenciais

PETAR = Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira

PFA[®] = Perfluoroalkoxy

pH = Potencial Hidrogeniônico

PTFE = Polytetra-Fluoro-Ethylene

PVC = Policloreto de Vinila

RCF = Relative Centrifugal Force (Força Centrífuga Relativa)

RMSP = Região Metropolitana de São Paulo

ROS = Reactive Oxygen Species (Espécies Reativas de Oxigênio)

Sabesp = Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SBR = Signal Background Ratio (Razão Sinal Ruído)

SIMAAS = Simultaneous Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica Simultânea)

SM&T = Standards, Measurements and Testing Program

SMA = Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo

SQV = Sediment Quality Value

TEL = Threshold Effect Level (Nível Limite de Efeito)

UGRHI = Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos

USEPA = United States Environmental Protection Agency (Agência dos Estados Unidos da América de Proteção Ambiental)

VMP = Valores Máximos Permitidos

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática de um ICP-MS com indicação de cada uma das partes	58
Figura 2. Mapa base do vale do Ribeira.....	73
Figura 3. Intensidade de chuvas em milímetros (mm) ao longo do ano de 2011 na Região do Vale do Ribeira	92
Figura 4. Mapa da região amostrada na Bacia do Rio Ribeira de Iguape, indicando os pontos de coleta deste trabalho (P1 – P8) e o ponto de monitoramento da rede da CETESB, em 2011.....	95
Figura 5. Balde de aço inoxidável (A) e frascos (B) utilizados para coleta e armazenamento das amostras de água	96
Figura 6. Retirada do sedimento de um amostrador do tipo Van Veen para bandeja de aço inoxidável (A) e acondicionamento em frascos de polietileno com colher de aço inoxidável (B).	98
Figura 7. Fotografias do sistema multiparamétrico com 3 sondas da marca WTW para as medidas em campo das amostras de água (A) e sedimento (B)	99
Figura 8. Efeito da concentração de HNO_3 nos sinais de absorvância de Cd e Pb na análise da suspensão (A) e do sobrenadante após centrifugação em (B)	131
Figura 9. Variação da razão $\text{Mg (II)} / \text{Mg (I)}$ em função da potência do plasma	139
Figura 10. Variação da razão $\text{Mg (II)} / \text{Mg (I)}$ em função da rotação da bomba peristáltica.....	140
Figura 11. Variação da razão $\text{Mg (II)} / \text{Mg (I)}$ em função da vazão do gás auxiliar	141

Figura 12. Variação da razão Mg (II) / Mg (I) em função da vazão do gás “coolant” ou gás do plasma.....	142
Figura 13. Variação da razão Mg (II) / Mg (I) em função da vazão do gás de nebulização	143
Figura 14. Exemplo de comparação do raio iônico entre isóbaros mono e poliatômicos nas razões m/z 75 e 51. Cortesia Agilent Technologies	158
Figura 15. Percurso de íons isóbaros mono e poliatômicos na ORS ^{3®} pressurizada com He. Cortesia Agilent Technologies	159
Figura 16. Aplicação da diferença de potencial (Energia de Discriminação) entre a saída da ORS ^{3®} e a entrada do quadrupolo analítico. Cortesia Agilent Technologies	160
Figura 17. Cromatogramas correspondentes aos pontos da curva de calibração de As(III), DMAA, MMAA e As(V)	171
Figura 18. 5 níveis de qualidade de sedimento definidas a partir do TEL e do PEL	176
Figura 19. Razões entre as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na água intersticial pelas concentrações na coluna d’água	183
Figura 20. Diagrama FACT da especiação de As em água em função do pH e E _H . Reproduzido de Takeno.....	187
Figura 21. Representação do comportamento do As em ambientes aquáticos, onde E _{H2} > E _{H1}	188
Figura 22. Cromatograma da amostra de água intersticial do sedimento coletado no Ponto 5	189
Figura 23. Variação da Intensidade de Sinal de Al, Fe, Mg, Mn e Si em função das etapas do PES 1	201

Figura 24. Variação da Intensidade de Sinal de Al, Fe, Mg, Mn e Si em função das etapas do PES 2.....	202
Figura 25. Variação da Intensidade de Sinal de Al, Fe, Mg, Mn e Si em função dos diferentes extratores de EFU	202
Figura 26. Distribuição do Cd nos diferentes extratos do PES 1..	204
Figura 27. Distribuição do Cd nos diferentes extratos do PES 2	204
Figura 28. Distribuição do Cd nos diferentes extratos das EFU.....	205
Figura 29. Distribuição do Cr nos diferentes extratos do PES 1	206
Figura 30. Distribuição do Cr nos diferentes extratos do PES 2	206
Figura 31. Distribuição do Cr nos diferentes extratos das EFU	207
Figura 32. Distribuição do Cu nos diferentes extratos do PES 1.	208
Figura 33. Distribuição do Cu nos diferentes extratos do PES 2	208
Figura 34. Distribuição do Cu nos diferentes extratos das EFU.....	209
Figura 35. Distribuição do Ni nos diferentes extratos do PES 1.....	210
Figura 36. Distribuição do Ni nos diferentes extratos do PES 2.....	210
Figura 37. Distribuição do Ni nos diferentes extratos das EFU.....	211
Figura 38. Distribuição do Pb nos diferentes extratos do PES 1.....	212
Figura 39. Distribuição do Pb nos diferentes extratos do PES 2.....	212
Figura 40. Distribuição do Pb nos diferentes extratos das EFU	213
Figura 41. Distribuição do Zn nos diferentes extratos do PES 1	214
Figura 42. Distribuição do Zn nos diferentes extratos do PES 2.....	214
Figura 43. Distribuição do Zn nos diferentes extratos das EFU	215
Figura 44. Distribuição do As nos diferentes extratos do PES 1	216
Figura 45. Distribuição do As nos diferentes extratos do PES 2.....	216
Figura 46. Distribuição do As nos diferentes extratos das EFU	217

Figura 47. Cromatogramas sobrepostos do branco do extrato de EDTA, do extrato de EDTA da amostra P5i e extrato de EDTA da Amostra P5s	218
Figura 48. Representação da interação das pilhas de rejeitos com um rio	220
Figura 49. MEV de amostra de sedimento seco e moído do ponto P5 e Região 1 onde foi realizado o EDS	221
Figura 50. Espectro de energia dispersiva (EDS) gerado pela partícula da Figura 49 na Região 1	222
Figura 51. Formação da camada protetora na superfície da arsenopirita.....	225
Figura 52. Oclusão da arsenopirita em estruturas de quartzo	226

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos elementos químicos de acordo com sua solubilidade em água, abundância natural e toxicidade	25
Tabela 2. Principais minerais de arsênio que podem ser encontrados na natureza	28
Tabela 3. Principais fontes antropogênicas de descarga de arsênio no solo	28
Tabela 4. Principais compostos de arsênio e alguns valores de LD ₅₀	30
Tabela 5. Ocorrência de EPT em sedimento em diferentes condições de E _H	49
Tabela 6. Figuras de desempenho de um ICP-MS	58
Tabela 7. Descrição dos pontos de coleta de sedimentos e água da bacia do Rio Ribeira de Iguape	93
Tabela 8. Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para a digestão das amostras de sedimento pelo procedimento USEPA 3052	104
Tabela 9. Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para a digestão das amostras de sedimento pelo procedimento USEPA 3052 adaptado	106
Tabela 10. Parâmetros avaliados e otimizados no ICP-MS modelo Agilent 7700x [®] empregado neste trabalho bem como seus critérios de aceitação	120
Tabela 11. Resultados das determinações feitas em campo durante a coleta das amostras de água e sedimento	124
Tabela 12. Temperaturas de pirólise e atomização para Cd e Pb na presença de modificadores químicos	129
Tabela 13. Programa de aquecimento otimizado para determinação simultânea de Cd e Pb em suspensões de sedimento	130

Tabela 14. Características de desempenho do método de análise de suspensão por SIMAAS para determinação simultânea de Cd e Pb.....	134
Tabela 15. Resultados das determinações de Cd e Pb nos materiais de referência certificados utilizados para a avaliação da exatidão do método	136
Tabela 16. Resultado das análises de amostras de sedimento do Rio Ribeira moídas manualmente e automaticamente	137
Tabela 17. Condições ótimas de operação do ICP OES modelo iCap 6300®	144
Tabela 18. Características de desempenho obtidas nas condições ótimas do ICP OES, modelo iCap 6300®	144
Tabela 19. Critérios de avaliação para ICP OES definidos por Mermet et al, 1995	146
Tabela 20. Estimativas de limites de detecção e quantificação instrumentais e faixa de calibração	148
Tabela 21. Valores de recuperações do Material BCSS-1 obtidos pela determinação em ICP OES	149
Tabela 22. Parâmetros de avaliação do ICP-MS 7700x® obtidos após otimização/ avaliação do instrumento	152
Tabela 23. Condições otimizadas de operação do ICP-MS 7700x®	154
Tabela 24. Condições de operação do ICP-MS 7700x® baseadas no USEPA 6020	156
Tabela 25. Relação das espécies poliatômicas que são potenciais interferentes nas massas monitoradas	157
Tabela 26. Desempenho dos elementos estudados em termos de Recuperação do Material de Referência Certificado de Sedimento	162

Tabela 27. Valores de recuperações das adições de analito em 3 níveis diferentes na amostra de água do ponto 1 (P1) obtidos pela determinação no ICP-MS 7700x®	163
Tabela 28. Valores de recuperações da adição de 10 µg L ⁻¹ de analito em 3 diferentes extratos - 0,01 mol L ⁻¹ CaCl ₂ (Ext. 1), 0,43 mol L ⁻¹ CH ₃ COOH (Ext. 2) e 0,05 mol L ⁻¹ de EDTANa (Ext. 3)- obtidos pela determinação no ICP-MS 7700x®	164
Tabela 29. Limites de detecção (LD), de quantificação para água (LQA), de quantificação para o sedimento (LQS) e intervalo de calibração (IC) dos métodos	166
Tabela 30. Condições otimizadas de operação do ICP-MS 7700x® para análise de especiação de As	168
Tabela 31. Parâmetros de Avaliação do ICP-MS 7700x® obtidos após otimização/avaliação do instrumento	169
Tabela 32. Dados da curva de calibração do método e estimativas de LD e LQ para análise de especiação de As	172
Tabela 33. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras de água da coluna d'água da Bacia do Rio Ribeira de Iguape obtidos na determinação por ICP-MS	174
Tabela 34. Classificação da qualidade de sedimentos com base nos valores de TEL e PEL	177
Tabela 35. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn obtidos após digestão ácida e determinação via ICP-MS	178
Tabela 36. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos do Vale do Rio Ribeira compilados de alguns trabalhos da literatura...	180

Tabela 37. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras de água intersticial coletadas dos sedimentos do Rio Ribeira de Iguape obtidos por determinação via ICP-MS.....	182
Tabela 38. Porcentagem de extração das etapas do protocolo BCR (PES 1) aplicado à amostra P5 seca e moída (P5s)	191
Tabela 39. Porcentagem de extração das etapas do protocolo BCR (PES 1) aplicado à amostra P5 <i>in natura</i> (P5i)	192
Tabela 40. Porcentagem de extração das etapas do protocolo BCR (PES 1) aplicado à amostra de material de referência certificado NIST (MRC)	193
Tabela 41. Porcentagem de extração das etapas do protocolo Tessier (PES 2) aplicado à amostra P5 seca e moída (P5s)	194
Tabela 42. Porcentagem de extração das etapas do protocolo Tessier (PES 2) aplicado à amostra P5 <i>in natura</i> (P5i)	195
Tabela 43. Porcentagem de extração das etapas do protocolo Tessier (PES 2) aplicado à amostra de material de referência certificado NIST (MRC).....	196
Tabela 44. Porcentagem de extração de procedimentos de extração de fração única (EFU) aplicados à amostra P5 seca e moída (P5s) e à amostra P5 <i>in natura</i> (P5i)	197

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	2
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	3
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	11
1. Introdução	18
1.1. <i>Avaliação de risco ambiental</i>	21
1.2. <i>Elementos potencialmente tóxicos</i>	22
1.3. <i>Sedimento</i>	43
1.4. <i>Aspectos gerais sobre as técnicas espectroanalíticas para determinações elementares</i>	54
1.5. <i>Especiação química e fracionamento</i>	58
1.5.1. <i>Limitações dos métodos de fracionamento</i>	67
1.6. <i>Vale do Ribeira de Iguape</i>	69
2. Objetivos.....	80
2.1 <i>Objetivos Específicos</i>	80
3. Materiais e Métodos	81
3.1. <i>Materiais</i>	81
3.1.1. <i>Instrumentação</i>	81
3.1.2. <i>Reagentes</i>	87
3.2. <i>Métodos</i>	89
3.2.1. <i>Descrição do local do estudo</i>	89
3.2.2. <i>Coleta de amostras de sedimento e água</i>	95
3.2.3. <i>Coleta de dados das amostras em campo</i>	98

3.2.4.	<i>Preparo das amostras de água</i>	99
3.2.5.	<i>Pré-tratamento das amostras de sedimento</i>	99
3.2.6.	<i>Preparo das amostras de sedimento para determinação total dos elementos</i> 102	
3.2.7.	<i>Preparo das amostras de sedimento para avaliação da mobilidade dos elementos</i>	106
3.2.7.1.	<i>Protocolo de extração sequencial pelo procedimento BCR</i>	107
3.2.7.2.	<i>Extração sequencial pelo procedimento de Tessier</i>	110
3.2.7.3.	<i>Extração em fração única</i>	112
3.2.8.	<i>Determinações dos elementos de interesse</i>	113
3.2.8.1.	<i>Determinação simultânea de Cd e Pb por SIMAAS em suspensão de sedimento</i>	113
3.2.8.2.	<i>Determinação de As, Cd, Cu, Pb e Zn nos digeridos de sedimento por ICP OES</i>	115
3.2.8.3.	<i>Determinação de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS</i>	117
3.2.8.4.	<i>Análise de especiação de As em por HPLC-ICP-MS</i>	120
4.	Resultados e Discussões	122
4.1.	Resultados da coleta de dados das amostras em campo	122
4.2.	<i>Determinações simultânea de Cd e Pb em sedimento por SIMAAS com amostragem de suspensão</i>	127
4.3.	<i>Determinações dos elementos por ICP OES</i>	137
4.4.	<i>Determinações dos elementos por ICP-MS</i>	150
4.5.	<i>Análise de Especiação de As</i>	166
4.6.	<i>Análise das amostras de água da coluna d'água</i>	172
4.7.	<i>Análise das amostras de sedimento</i>	174
4.8.	<i>Análise e interpretação dos extratos obtidos pelos métodos de extração</i> ...	189
4.8.1	<i>Avaliação do perfil de distribuição do Cd</i>	202
4.8.2.	<i>Avaliação do perfil de distribuição do Cr</i>	204
4.8.3.	<i>Avaliação do perfil de distribuição do Cu</i>	206
4.8.4.	<i>Avaliação do perfil de distribuição do Ni</i>	208

4.8.5.	<i>Avaliação do perfil de distribuição do Pb.....</i>	210
4.8.6.	<i>Avaliação do perfil de distribuição do Zn.....</i>	212
4.8.7.	<i>Avaliação do perfil de distribuição do As.....</i>	214
4.9.	<i>Considerações a respeito da mineralogia da região do rio Betari.....</i>	218
5	<i>Conclusões.....</i>	226
6.	<i>Bibliografia</i>	229

1. Introdução

Uma grande quantidade de processos tecnológicos, decorridos do conhecimento científico, foi desenvolvida ao longo da história humana. Porém, não tardou para que a humanidade percebesse que cada atividade executada, seja ela industrial ou não, traz consigo um impacto inerente em diversas esferas, dentre elas, as alterações do equilíbrio socioambiental de uma determinada região, seja pela inserção de substâncias sintéticas, cujas propriedades podem comprometer todo um ecossistema ou pela mobilização de elementos presentes no próprio ecossistema, os quais podem trazer também danos significativos ao ambiente e, consequentemente, ao homem.

De acordo com a Constituição da República Federativa do Brasil de 1988 (BRASIL, 1988): “Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à Coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações”. Entretanto, o desenvolvimento de um povo é subsidiado por diversas atividades, algumas destas, quando não são conduzidas de maneira apropriada, podem ameaçar profundamente o equilíbrio ambiental.

Atividades industriais sempre trazem algum impacto previsível e rotineiro durante a sua execução, entretanto estas atividades apresentam, em alguns casos, grande potencial para provocar perturbações no ambiente ao redor, expondo populações a perigos de diversas naturezas (BASHKIN, 2006). Este cenário pode ser delineado por negligência, imperícia ou imprudência e, uma vez que estes acidentes ocorrem, eles podem ameaçar direta ou indiretamente a vida, ferindo o direito ao meio ambiente de qualidade.

As fontes de materiais que alimentam as necessidades da sociedade moderna podem ser divididas em dois grupos, as fontes renováveis e as fontes não renováveis (MANAHAN, 2000). A indústria de mineração, ou extrativista, retira do seio da terra materiais não renováveis que alimentam diversos segmentos industriais e, durante este processo, a biogeoquímica dos elementos presentes numa dada região é alterada profundamente, o que pode acarretar em impacto ambiental relacionado à mobilização de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) e sua exposição à fauna e flora da região (MESTER et al., 1998; BASHKIN, 2006).

Existem diversos tipos de depósitos minerais explorados de muitas maneiras diferentes, mas em geral, estes depósitos são fontes de metais (e.g. Cu, Pb e Zn) que ocorrem na forma de batólitos, que correspondem a grandes massas de rocha ígnea formadas pelo arrefecimento do magma (MANAHAN, 2000). Para que a extração seja economicamente viável, um mineral deve ser enriquecido numa determinada localização em relação à média da sua concentração na crosta terrestre. Estes depósitos enriquecidos são chamados de minério quando relacionados a metais e, durante a sua exploração, grandes quantidades de materiais são retiradas, afetando de diversas formas o ambiente ao redor da atividade.

Muitos são os casos onde populações sofreram consequências severas devido à exposição de EPT oriundos de atividades antropogênicas (e.g. mineração, beneficiamento de minério, etc.). Esses casos deram uma amplitude maior ao conceito de segurança, que vai muito além de proteger somente as pessoas diretamente relacionadas a um determinado processo (neste caso principalmente os trabalhadores), mas também, envolve a proteção em todas as esferas relacionadas de alguma forma com aquela atividade, principalmente, no que diz respeito às

regiões onde ela é executada. Para alcançar elevados níveis de segurança e minimizar os riscos é de fundamental importância a avaliação de risco ambiental o qual subsidiará o gerenciamento de riscos associados ao impacto de uma determinada atividade. O gerenciamento de risco visa à proteção do ambiente, preferencialmente evitando o impacto, mas também provendo medidas para minimizar os danos causados quando o impacto ambiental já ocorreu (DUFFUS, 2003; BASHKIN, 2006).

Não são raros os casos nos quais o impacto ambiental relacionado à mobilização de EPT está estabelecido muito antes de qualquer estudo de avaliação de risco, nesta situação o conhecimento profundo do estado no qual a região impactada esta é uma ferramenta fundamental para avaliação e posterior gerenciamento de riscos. Este trabalho é árduo e de dimensões gigantescas que envolve diversas áreas do conhecimento, como geologia, biologia, química entre outras.

Uma das contribuições que a química pode oferecer é o conhecimento da constituição dos componentes presentes numa determinada região. Ao tratar os impactos causados pela mobilização de EPT é de fundamental importância para a avaliação de risco ambiental conhecer as concentrações destes elementos nos diversos compartimentos integrantes de um ecossistema, dentre eles, o solo, a água e o sedimento.

É importante salientar que na litosfera muitos EPT estão presentes em grandes quantidades, entretanto, estes elementos estão, em muitos casos, imobilizados, e, portanto, não apresentam riscos, pois não há exposição apreciável às populações próximas. No entanto, atividades antropogênicas podem alterar este cenário, trazendo à tona estes elementos retirados da litosfera, que ao entrar em

contato com a atmosfera e expostos às ações de intemperismo, podem trazer grande risco às populações presentes no ambiente.

Neste processo, a forma química do elemento sofrerá alterações que podem favorecer a sua interação com a biota. A ação intermitente do intemperismo através de chuvas, ventos, mudanças de temperatura bem como o contato com a fauna e flora locais, fazem com que haja uma distribuição destes EPT em compartimentos onde antes eles não se faziam presentes de forma apreciável, amplificando o impacto gerado. As diferentes condições destes novos compartimentos como potencial hidrogeniônico (pH), potencial de redução-oxidação (E_H) e fauna continuam a produzir transformações nos elementos relacionados ao impacto (SHIMADA, 2005; BASHKIN 2006).

1.1. Avaliação de risco ambiental

Existem conceitos muito disseminados cujas definições são muito específicas quando utilizados na Avaliação de Risco Ambiental, entre eles estão o “perigo” e o “risco”. Perigo pode ser definido como “uma propriedade ou situação que em particular circunstância pode levar ao dano”, já o risco seria “a combinação da probabilidade ou frequência da ocorrência de um dano e a magnitude de suas consequências” (SMITH; CARPENTER; FAULSTICH, 1998). O risco pode ser representado pela equação: $R = f(P * F)$, onde, R = Risco, P = Perigo ou Magnitude das Consequências de um Evento e F = Frequência ou Probabilidade do Evento Ocorrer.

Atualmente há uma tendência das regulamentações ambientais serem baseadas em abordagem de risco e não de perigo, pois em muitas questões

ambientais controlar o perigo é uma meta inatingível, enquanto a gestão do risco e o seu controle em níveis aceitáveis para um determinado propósito é totalmente viável (BASHKIN, 2006).

Em termos gerais, a avaliação de risco utiliza o melhor conhecimento disponível a fim de identificar perigos e estimar riscos para examinar os efeitos de um agente em seres humanos (Avaliação de Risco à Saúde Humana) e nos ecossistemas (Avaliação de Risco Ecológico). Avaliação de Risco Ambiental é o exame de riscos resultantes que ameaçam animais, pessoas e ecossistemas com a finalidade de subsidiar a tomada de decisões em processos de Gestão de Riscos (WORLD BANK, 1997). A gestão de riscos é um processo de tomada de decisões com o objetivo de alcançar um resultado desejado, o qual pode ser definido por legislações ambientais, ou por uma avaliação de risco-custo-benefício ou por qualquer outro padrão, resultando na diminuição do risco para um nível aceitável.

1.2. Elementos potencialmente tóxicos

A vida bem como a sua manutenção dependem de vários elementos químicos, dentre os quais, os de maior ocorrência são C, H, O, N, P e S constituindo aminoácidos, açúcares, lipídios, entre outros componentes vitais. Existem também outros elementos presentes em quantidades muito menores em relação aos anteriormente destacados, mas de papel essencial para a vida, tais como B, Na, Mg, Si, Cl, Ca, K, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Mo e I (BASHKIN, 2006).

Praticamente todos os elementos químicos e as substâncias podem apresentar potencial tóxico. No caso do potencial tóxico dos elementos, um grupo sempre chamou a atenção, os “metais pesados” que foram definidos como

elementos metálicos com massas superiores a 55 u.m.a., começando pelo Fe na tabela periódica de Mendeleev (BASHKIN, 2006). Entretanto, o termo “metal pesado” já não é muito empregado devido à sua inexatidão conceitual uma vez que elementos como As, Sb, Se, que não são metais, estão envolvidos em muitos estudos que abrangem o grupo de “Metais Pesados”. Em vista disso, outros termos foram propostos para este grupo tais como “metais perigosos” e “elementos tóxicos” (HILL, 2010), mas mesmo estes termos ainda sofrem restrições, por isso, neste trabalho, optou-se por utilizar o termo Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) (BACON, DAVIDSON, 2008) para denominar o conjunto de elementos investigados que é composto por As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Durante as décadas de 1970 e 1980 alguns acidentes envolvendo EPT destacaram o papel destes elementos no que concerne aos seus impactos, principalmente por duas características responsáveis pela sua função em longo prazo e pelo seu risco ecológico, são elas:

1. São “indestrutíveis” e geralmente não são transformados por processos naturais em substâncias mais simples e menos tóxicas tal como pode ocorrer com substâncias orgânicas;
2. Podem ser facilmente adsorvidos, concentrados e conservados em longos períodos de tempo em solos e sedimentos.

Os EPT são espécies naturais cujas distribuições irregulares foram determinadas até o século XX pela complexa influência de vários eventos geológicos e biológicos durante a longa história da Terra, além do comportamento diverso de todas as espécies de cada elemento (BASHKIN, 2006).

Devido ao seu comportamento diverso é difícil classificar e/ou agrupar EPT em função da toxicidade que cada um apresenta, mas, de maneira geral os

elementos do 6º período da tabela periódica são os mais tóxicos (Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb). Entretanto, devido à baixa solubilidade, eles apresentam riscos relativamente baixos em ecossistemas aquáticos. A Tabela 1 relaciona a abundância, toxicidade e disponibilidade de alguns elementos.

Tabela 1. Classificação dos elementos químicos de acordo com sua solubilidade em água, abundância natural e toxicidade (BASHKIN, 2006)

Elementos amplamente distribuídos e de baixa toxicidade			Elementos tóxicos, pouco solúveis e menos abundantes		Elementos muito tóxicos e amplamente distribuídos ⁽¹⁾		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Se	Co	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Te	Ni	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Pd	Cu	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Ag	Zn	Sb
O	Br	Si	Ta	Ru	Cd	Sn	Bi
N			Re	Ba	Cr	Pt	

(1) *Espécies mais perigosas, especialmente devido a sua acumulação em resíduos.*

As principais fontes antropogênicas de contaminação por EPT e as respectivas porcentagens de ocorrências são: mineração (29%); utensílios eletrônicos (24%); indústria química (12%); siderurgia (11%); papel e celulose (5%); tratamento de resíduos (5%); alimentos (4%); e todas as demais fontes (10%) (Toxic Release Inventory USEPA, 2006, In: HILL, 2010).

Elementos químicos como o Cr, Cu e o Zn, apresentam um papel dúbio quanto a sua essencialidade e toxicidade, já outros elementos como As, Cd e Pb são, segundo o conhecimento atual, reconhecidos somente como tóxicos. De qualquer forma, qualquer elemento tem um potencial tóxico que depende de fatores como a forma (espécies química) e a quantidade (concentração) na qual ele se apresenta a um determinado organismo (KELDERMAN; OSMAN, 2007).

Devido aos efeitos no ambiente tais como toxicidade, bioacumulação, biomagnificação e a impossibilidade de “destruição”, os EPT são considerados uma das principais fontes de poluição e, por disso, é de fundamental importância o monitoramento em vários compartimentos, por meio do conhecimento das suas concentrações para avaliação da qualidade ambiental. Em geral, a avaliação é executada comparando-se os valores de concentrações de um determinado elemento contra uma faixa de valores estabelecidos como “basais” ou estabelecidos por legislações como valores seguros para um determinado compartimento ambiental (MESTER; STURGEON, 2003; HILL, 2010).

Os EPT estão amplamente distribuídos em todos os compartimentos da biosfera (corpos hídricos, solo, ar, sedimento) e podem ocorrer naturalmente em águas para dessedentação e alimentos. Entretanto, experimentamos recentemente um aumento da concentração de EPT no ambiente, sendo que, cerca de 90% de todo Cd, Cu, Ni, Pb e Zn já extraídos, foram minerados após o século 20 (MANAHAN, 2000).

O uso da informação referente à concentração total de um determinado elemento para avaliar os possíveis efeitos num compartimento estudado considera que todas as formas deste elemento têm o mesmo impacto ambiental, entretanto, já é sabido que esta afirmação é claramente insustentável (TESSIER; CAMPBELL;

BISSON, 1979). O conhecimento da disponibilidade, toxicidade, mobilidade, dentre outras propriedades físico-químicas não são acessadas com este tipo de análise (PÉREZ-CID; LAVILLA; BENDICHO, 1996). Ao avaliar as propriedades de cada elemento de interesse, como mostrado a diante, estas afirmações se tornam mais evidentes.

O arsênio é o 52º elemento mais abundante na crosta terrestre e ocorre associado a rochas ígneas e sedimentares, particularmente, na forma de sulfeto. Está presente na atmosfera, nas águas, solos, sedimentos e organismos (CULLEN; REIMER, 1989). Este elemento circula em várias formas através da atmosfera, água e solo mas tende a se fixar no sedimento. Os sulfetos de arsênio costumam ser a última forma deste elemento devido a sua baixa solubilidade em água.

A mobilização e remobilização do arsênio pode ser provocada por mudanças de pH e E_H e suas principais fontes na atmosfera são a volatilização a baixa temperatura (cerca de 26.000 T ano⁻¹) e atividade vulcânica (cerca de 17.000 T ano⁻¹) (HUTCHINSON; MEEMA, 1987 e CORKHILL; VAUGHAN, 2009).

O arsênio, cuja concentração média na crosta terrestre varia de 2–3 µg g⁻¹ (URE; BERROW, 1982), ocorre sob diversas formas de minerais, sendo a arsenopirita (FeAsS) o mineral de arsênio mais comum. Na Tabela 2 estão relacionados outros minerais deste elemento (PROHASKA; STINGEDER, 2005).

Estima-se que a produção mundial de As fique entre 75 e 100 x 10³ T, que pode ser destinada ao uso como preservantes de madeira, herbicidas e/ou dessecantes utilizados na agricultura, vidros, ligas não ferrosas entre outras aplicações (PROHASKA; STINGEDER, 2005).

O arsênio é liberado no ambiente em diversos processos industriais como mineração, fundição, agricultura e produção de carvão combustível, estima-se que

entre 64.000 e 132.000 T ano⁻¹ são liberados para os vários compartimentos ambientais, sendo alguns destes relacionados na Tabela 3 (NRIAGU; PACYNA, 1988).

Tabela 2. Principais minerais de arsênio que podem ser encontrados na natureza (PROHASKA; STINGEDER, 2005)

Arsenopirita	Fe[AsS] ou Ni[AsS]
Cobaltita	Co[AsS]
Realgar	As ₄ S ₄
Orpiment	As ₃ S ₃
Proustita	Ag ₃ AsS ₃
Enargita	Cu ₃ AsS ₄
Tennantita	(Cu, Fe, Zn) ₃ As ₃ S ₃₋₄
Arsenolita	As ₂ O ₃
Claudetita	As ₂ O ₃
Lollinguita	Fe[As ₂]
Cloantita	Ni[As ₂]
Nicolita	Ni[As]
Esmaltina	Co[As ₂₋₃]

Tabela 3. Principais fontes antropogênicas de descarga de arsênio no solo (NRIAGU; PACYNA, 1988).

Fonte	Contribuição
Resíduo Comercial	40%
Cinzas de Carvão	22%
Precipitação Atmosférica da Produção de Aço	13%
Outras Atividades Mineradoras	16%
Outras Fontes ⁽¹⁾	5%

(1) Resíduos de alimentos, resíduos de animais e estrume, madeira e resíduos de madeira.

O arsênio é um não metal (ou ametal) (LYRA et al., 2010) que pode formar ligações covalentes ou iônicas. Seus estados de oxidação variam entre -3 , 0 , $+3$ e $+5$ (ADRIANO, 2001). Hoje, sabe-se que existem mais de 50 espécies de arsênio identificadas no ambiente e cada uma delas são oriundas de transformações bióticas e abióticas e suas propriedades, bem como sua toxicidade, variam enormemente (PROHASKA; STINGEDER, 2005). Na Tabela 4 estão relacionadas algumas das espécies de arsênio mais comuns que já foram identificadas.

Na água a concentração de arsênio pode variar em mais de 4 ordens de magnitude dependendo da fonte de arsênio, do ambiente geológico, das condições físico-químicas da água e da interação desta com outros agentes. Entretanto, é usual encontrar concentrações de arsênio em águas superficiais que variam entre $< 0,5$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$. O aumento da concentração de arsênio já foi reportado em água de regiões áridas onde o pH é elevado e pode apresentar concentrações deste elemento de 190 a $21.800 \mu\text{g L}^{-1}$. Outros fatores que exercem muita influência na concentração de arsênio em águas superficiais são a poluição ou efluentes industriais oriundos de rejeitos de mineradoras. A espécie mais comum em águas superficiais é o arsenato (As(V)) que pode ser estável nas formas HAsO_4^{2-} e H_2AsO_4^- . O arsenito (As(III)), mais comuns em águas com baixo E_H , é estável em formas neutras como H_3AsO_3 . Espécies orgânicas de arsênio não são muito comuns em águas superficiais (PROHASKA; STINGEDER, 2005).

Até o presente momento o arsênio não é considerado um elemento essencial para a saúde humana. Tanto o As(III) quanto o As(V) podem se acumular nos tecidos vivos devido a sua afinidade por proteínas, lipídios e outros componentes celulares (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2012).

Tabela 4. Principais compostos de arsênio e alguns valores de LD₅₀ (PROHASKA; STINGEDER, 2005).

Espécies	LD ₅₀ (mg kg ⁻¹)	Fórmula Química
As (elementar)	763	As
Espécies Inorgânicas de Arsênio		
Trióxido de Arsênio	14	As ₂ O ₃
Ácido Arsenioso (Anidro)	14	HAsO ₂
Ácido Arsenioso	14	H ₃ AsO ₄
Arsenito (As III)	14	AsO ₃ ³⁻
Cloreto de Arsênio	14	AsCl ₃
Sulfeto de Arsênio	14	As ₄ S ₄
(Realgar)		
Arsina	3	AsH ₃
Pentóxido de Arsênio	20	As ₂ O ₅
Ácido Ortoarsenioso	20	H ₃ AsO ₄
Ácido Metaarsenioso	20	HAsO ₃
Arsenato	20	AsO ₄ ³⁻
Espécies Orgânicas de Arsênio		
Monometilarsina (MMA)		CH ₃ AsH ₂
Dimetilarsina (DMA)		(CH ₃) ₂ AsH
Trimetilarsina (TMA)		(CH ₃) ₃ As
Ácido Monometilarsônico	1800	CH ₃ AsO(OH) ₂
(MMAA)		
Ácido Dimetilarsônico	2600	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
(DMAA)		
Óxido de		(CH ₃) ₃ AsO
Trimetilarsina(TMAO)		
Arsenobetaína		(CH ₃)As ⁺ CH ₂ COOH
Arsenocolina		(CH ₃)As ⁺ CH ₂ CH ₂ OH
Dimetilarsionil Etanol		(CH ₃) ₂ AsOCH ₂ CH ₂ OH
Arsenoaçúcares		-

As maiores concentrações de arsênio podem ser encontradas em seres vivos aquáticos por meio da acumulação de compostos deste elemento, sintetizados a partir do As(V) em níveis tróficos inferiores. Nesse processo de acumulação as concentrações de arsênio podem chegar a $2.500 \mu\text{g g}^{-1}$ (NRIAGU; SIMMONS, 1990).

Existe uma grande diferença de toxicidade entre as espécies de arsênio. De maneira geral, espécies orgânicas são significativamente menos tóxicas em comparação com as inorgânicas. O As(III) é reportado como espécie mais solúvel, móvel e uma das mais tóxicas em comparação com as demais espécies. O efeito tóxico do arsênio é diretamente proporcional a sua mobilidade na água e nos fluidos biológicos e pode ser ordenada da seguinte forma entre as suas principais espécies: arsina > arsenitos inorgânicos > compostos trivalentes orgânicos (arsenóxidos) > arsenato inorgânico > compostos orgânicos pentavalentes > compostos de arsênio > arsênio elementar (FOWLER, 1983; ADRIANO, 2001).

Até 1817 o cádmio ainda não havia sido descoberto. Sua exploração, geralmente associada à exploração do zinco no minério esfalerita (ZnS) na forma de CdS , foi iniciada nos anos 1940 e vem aumentando significativamente devido às aplicações deste elemento. O cádmio tem boa resistência à corrosão o que lhe confere aplicações em ligas com chumbo, cobre e estanho. Além disso, o cádmio pode ser utilizado como estabilizante em plástico do tipo PVC (Policloreto de Vinila), cerâmicas, esmaltes e pigmentos. Entretanto, atualmente a aplicação mais significativa deste elemento é em baterias recarregáveis de NiCd a qual representou, em 2004, cerca de 83% da destinação do cádmio nos EUA (HILL, 2010).

É conhecido que o cádmio possui uma alta taxa de transferência do solo para plantas e, por causa deste fato, ele pode ser encontrado em vários grãos, cereais entre outras culturas, tais como sementes de girassol, amendoim, semente de

linhaça, arroz. Isso faz com que a alimentação seja a principal fonte de cádmio para indivíduos não fumantes. A maior parte do cádmio assimilado através da ingestão passa pelo trato gastrointestinal sem ser absorvido e é excretada pelas fezes, a absorção ocorre somente em cerca de 3 – 7%, principalmente, no duodeno onde o pH é maior. A absorção do cádmio depende de vários fatores tais como espécies do cádmio, presença de outros elementos (chumbo, selênio, zinco e ferro, por exemplo), idade e dieta do indivíduo entre outros (VEROUGSTRAETE, 2005; HILL, 2010; SATARUG et al., 2010).

O cádmio não tem papel fisiológico conhecido, apresenta toxicidade a um amplo espectro de seres vivos. Em seres humanos os principais alvos são os rins, os ossos, pulmão (quando a via de exposição é aérea). O cádmio, quando absorvido pelo organismo, tende a se associar a metalotioneína (MT) uma proteína de baixa massa molecular capaz de se ligar com até sete átomos de cádmio. Os íons de Cd^{2+} não associados à MT podem causar danos severos nos rins e substituir o Ca^{2+} em vários sítios de ligação celulares, levando a perturbações celulares que podem culminar em diversos efeitos tais como a carcinogênese, diabetes, hipertensão, doença arterial periférica, infarto do miocárdio, diminuição das funções pulmonares, degeneração muscular, entre outros (VEROUGSTRAETE, 2005; SATARUG et al., 2010).

O cromo é um metal que ocorre predominantemente nas formas Cr(III) e Cr(VI), mas ele pode ocorrer também em todos os estados de oxidação entre -2 e +6. Entretanto, estas espécies têm tempo de vida muito curto em condições normais sendo elas irrelevantes aos estudos ambientais. Seu mineral mais comum é a cromita $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{FeO}$ e suas principais reservas estão na África (METZE; JAKUBOWSKI; KLOCKOW, 2005). A principal aplicação deste elemento é na

produção de aços (85% do consumo da cromita) onde o cromo é utilizado em ligas metálicas, no tratamento de superfícies metálicas. Além disso, ele é muito utilizado no curtimento do couro e como pigmento e é, justamente, a aplicação industrial do cromo sua principal fonte de emissão antropogênica (NRIAGU, 1988).

As principais espécies do cromo divergem enormemente nas suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, na sua reatividade, bioquímica e toxicidade, o Cr(VI) apresenta LD₅₀ em ratos via oral de 13 – 80 mg kg⁻¹ de peso corpóreo, já o LD₅₀ do Cr(III) em ratos via oral é de 1900 – 3300 mg kg⁻¹ de peso corpóreo (HOET, 2005a). Enquanto o Cr(III) é conhecido como um elemento essencial para o funcionamento adequado do metabolismo de lipídios, glicose e proteínas em mamíferos, o Cr(VI) tem efeitos mutagênicos e genotóxicos (GUTHRIE, 1982). Os compostos de Cr(V), com exceção de cromatos de Pb, Ba, Sr, Ca, Ag e Zn são altamente solúveis, móveis e biodisponíveis em comparação aos compostos de Cr (III).

Uma fonte significativa de Cr(VI) é a oxidação da cromita em fundições alcalinas pela ação do oxigênio do ar. Após a oxidação, o cromato rapidamente se dissolve na água como sal na forma de CrO₄²⁻, ou, dependendo do pH (<1) e da concentração (>0,02 mol L⁻¹), como dicromato (Cr₂O₇²⁻). Nas condições de pH encontradas no meio ambiente a sua principal forma é como HCrO₄⁻ (METZE; JAKUBOWSKI; KLOCKOW, 2005). Em meio ácido o Cr(VI) apresenta um alto potencial redox (E = +1,35 V) o que demonstra o seu grande poder de oxidação e instabilidade em presença de doadores de elétrons tais como ou compostos orgânicos (matéria orgânica) e inorgânicos redutores. Em ambos os casos, estes compostos são amplamente disseminados no solo, água, sedimentos e partículas suspensas no ar (STOLLENWERK; GROVE, 1985). Já em condições básicas, o

potencial do Cr(VI) é notavelmente menos reativo ($E = -0,13 \text{ V}$) (METZE; JAKUBOWSKI; KLOCKOW, 2005).

A absorção do Cr(VI) oral, dérmica ou através das vias aéreas é significativamente maior em relação à absorção do Cr(III). Uma vez absorvido, o Cr(VI) apresenta instabilidade no meio fisiológico e isso acarreta rápidas transformações desta espécie sendo reduzida por agentes como ascorbato e glutadiona à Cr(V), Cr(IV) e finalmente ao Cr(III) cujo destino final é a excreção urinária. Nas condições fisiológicas o Cr(VI) está presente predominantemente como CrO_4^{2-} , cuja estrutura é similar a anions com reconhecida função fisiológica (tais como SO_4^{2-} e PO_4^{3-}), isso facilita a penetração de Cr(VI) na célula através das vias de troca aniônica de sulfato e fosfato presentes na membrana, e uma vez no interior da célula, as sucessivas reduções do Cr(VI), levando a formação do Cr(III) produzem várias espécies reativas de oxigênio (ROS – Reactive Oxygen Species), tais como radicais hidroxil, radicais tióis, radicais ascorbatos, ânion superóxido, óxidos nítricos, as quais podem causar vários danos em estruturas celulares, incluindo o ácido desoxirribonucleico (DNA), levando as células a morte. Outro dano associado a este processo é que o Cr(III) produzido dentro da célula é complexado rapidamente por várias substâncias e este processo pode ocorrer com o material genético da célula formando adutos Cr - DNA (HOET, 2005a).

O Cr(III) é o estado de oxidação mais estável em sistemas naturais. Segundo a classificação de Ácidos de Pearson, o Cr(III) é um ácido duro e pode formar uma série de complexos com outros ligantes duros, tais como a água e diversos outros orgânicos e inorgânicos que contém oxigênio ou nitrogênio como doadores de elétrons inclusive as bases nitrogenadas que formam o DNA (SALEH et al., 1989). A formação de complexos hexacoordenados, de estrutura octaédrica e de alta

estabilidade cinética com substâncias húmicas, permite ao Cr(III) se manter estável em solução o que é muito importante para a sua mobilidade no meio ambiente, mas se o material húmico estiver associado às partículas do sedimento ou do solo, a mobilidade do cromo será muito menor (MARX; HEUMANN, 1999). O Cr(III) quando absorvido pelo organismo forma rapidamente complexos com vários tipos de ligantes, uma vez formado o complexo de Cr(III) é rapidamente absorvido pela célula (HOET, 2005a).

As condições de pH e potencial redox são determinantes no que diz respeito a presença de Cr(III) ou Cr(VI), essencialmente existe uma relação diretamente proporcional entre pH e potencial redox em relação ao estado de oxidação do cromo, de maneira que em baixo pH e potencial redox o Cr(VI) tende a ser reduzido e em alto pH e potencial redox o Cr(III) tende a ser oxidado. Mas além destes dois fatores, a concentração dos agentes oxidantes/redutores é de grande importância na estabilidade das espécies do cromo, existem vários agentes capazes de oxidar o Cr(III) no ambiente, entretanto, muitas vezes a concentração destes agentes é muito baixa para efetuar a oxidação. No caso do Cr(VI) existem compostos em concentração suficiente para reduzi-lo a Cr(III), como exemplo, no sedimento onde há uma quantidade significativa de Fe(II) atuando como agente redutor do Cr(VI) com potencial de + 0,56 V (METZE; JAKUBOWSKI; KLOCKOW, 2005).

As reações de adsorção e dessorção são um fator importante na regulação das concentrações de Cr(III) e Cr(VI) no ambiente, basicamente as espécies de Cr(VI) tendem a se adsorverem em superfícies minerais que apresentam grupos hidroxil, já o Cr(III) tende a se adsorver à superfícies parcialmente negativas como silicatos e material orgânico (EARY; RAI, 1989).

O cobre é o 24º elemento mais abundante na litosfera (LINDSAY, 1979), sendo a sua concentração média de 70 mg kg⁻¹. O principal minério de cobre é a calcopirita (CuFeS₂), entretanto, existem também cristais e aglomerações de cobre metálico (SORRELL; SANDSTROM, 1973). As maiores jazidas de cobre estão no Chile, EUA e Canadá que detém, juntos, cerca de 40% de todo cobre do mundo (ARTIOLA, 2005). A ocorrência do cobre pode ser acompanhada de outros elementos na forma de sulfetos mistos contendo outros cátions de elementos como ferro, estanho, chumbo, selênio, arsênio, antimônio e prata, sendo o sulfeto misto de cobre e ferro o mais comum (BARNES, 1997). Estes sulfetos, que em sua maioria tem como origem o magma, após resfriarem e terem contato com o oxigênio, sofrem oxidação liberando o sulfato de cobre (CuSO₄) o qual pode se dissociar em meio aquoso permitindo ao cobre formar óxidos, hidróxidos, carbonatos e outros compostos de maior complexidade (ARTIOLA, 2005).

O cobre teve sua extração aumentada em cerca de 20% entre o período de 1993 – 1997. Entre as principais aplicações deste elemento figuram a produção de condutores elétricos, ligas (dentre elas o bronze), condução hidráulica, fungicidas, pigmentos entre outras (ARTIOLA, 2005).

No solo o Cu(II) é a forma predominante deste elemento (LINDSAY, 1979.), este cátion pode ser adsorvido em minerais carregados negativamente como a argila, por exemplo, ou outras estruturas que contenham óxidos de ferro e/ou manganês (DIXON; WEED, 1989), sendo capaz de sofrer trocas catiônicas reguladas pelo pH (LINDSAY, 1979). No solo os cátions de Cu²⁺ estão basicamente complexados com hidróxidos, carbonatos e sulfatos, mas quando a concentração de matéria orgânica é relevante existe a formação de quelatos de cobre com substâncias húmicas de alta estabilidade a qual diminui a biodisponibilidade e

mobilidade deste metal. A complexação do cobre pela matéria orgânica se dá basicamente pela sua associação com os grupos R-COO^- , R-NH_2 , alifáticos e aromáticos (ARTIOLA, 2005).

Em águas superficiais a concentração média do cobre é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, geralmente variando numa faixa entre $1 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ (DOJLIDO; BEST, 1993; STUMM; MORGAN, 1996). Valores de concentração de cobre em águas superficiais muito superiores a esta faixa são um forte indício do contato da água com rochas ricas em cobre, pilhas de resíduos de mineração e rejeitos industriais. Na presença de matéria orgânica suficiente, o cobre dissolvido na água forma complexos com a matéria húmica, mas também é possível que este elemento forme outros compostos inorgânicos com carbonatos e hidróxidos (DOJLIDO; BEST, 1993). Uma parte do cobre contida em corpos hídricos estará presente no sedimento, cujo meio redutor fixa o Cu(I) na forma de Cu_2S muito insolúvel (ARTIOLA, 2005).

O cobre não possui destacada toxicidade para animais e humanos, entretanto ele pode ser tóxico para alguns peixes, muitos invertebrados e micróbios, principalmente, fungos, algas e bactérias. Isso pode levar a enormes impactos deste elemento no equilíbrio da fauna aquática. É justamente devido a sua toxicidade seletiva que é explorada em produtos bactericidas, fungicidas e repelentes de insetos. O cobre metálico deve ser oxidado antes de ser mobilizado no meio ambiente e exibir toxicidade e capacidade de bioacumulação. Uma vez liberado no meio ambiente, o cobre, cujo principal estado de oxidação é o $+2$, pode ser acumulado nas camadas superiores do solo e no sedimento. Na água a sua tendência de formar complexos com a matéria orgânica diminui a sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, a sua toxicidade (ARTIOLA, 2005).

O cobre é reconhecidamente essencial a animais e humanos e desempenha diversas funções no aparato esquelético, na formação do sangue, dos vasos sanguíneos e sistema nervoso. Um adulto deve conter entre 80 – 100 mg de cobre em seu corpo os quais serão distribuídos em diversas funções, dentre elas, as mais destacadas são a participação do cobre em importantes enzimas atuando como centro de reatividade ou cofator, como exemplo, estão relacionadas as enzimas superóxido desmutase, citocromooxidase, tirosinase entre outras. Além disso, o cobre exibe importantes papéis na expressão genética, respiração celular, defesa contra radicais livres, síntese de melanina entre outros (NOHR; BIESALSKI, 2005).

Este não é um elemento de alta toxicidade para humanos, mas o cobre pode exibir efeitos crônicos que afetam o trato gastrointestinal e o fígado. Estes efeitos estão relacionados com a formação de ligações entre o cobre e biomoléculas e/ou a substituição deste elemento por outro elemento essencial em biomoléculas, levando a perda de funções bioquímicas. O cobre livre no organismo pode catalisar a formação de radicais hidroxil via reação de Fenton, levando a oxidação de estruturas celulares. Muitas vezes o cobre é associado a doenças como síndrome de Menkes e doença de Wilson, mas em ambos os casos o cobre está relacionado ao efeito das doenças e não às suas causas. No caso da doença de Wilson uma desordem funcional em uma das vias de transporte de cobre, dificulta a sua excreção e leva ao seu acúmulo em diversos tecidos. Já no caso da síndrome de Menkes as vias de suprimento de cobre são prejudicadas afetando a produção de enzimas que dependem do cobre (NOHR; BIESALSKI, 2005).

O níquel não é muito abundante na crosta terrestre, sua ocorrência é de cerca de 0,0099% e, geralmente, nas formas de minerais de sulfeto, sendo a pentlandita $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ um dos seus principais minérios além de outros a base de óxidos e

silicatos, e dependendo de fatores geológicos, o níquel pode ocorrer em concentrações entre 5 – 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ em solos não contaminados. Existem plantas e animais em que o níquel é essencial e, embora este elemento seja reconhecido como essencial para o homem, ainda não é conhecido seu papel na fisiologia humana (SCHAUMLÖFFEL, 2005).

As aplicações do níquel variam muito, desde ligas metálicas para aços inoxidáveis, galvanoplastia, fundição, catalisadores, soldagem e cunhagem e ele pode ser encontrado em equipamentos eletrônicos, materiais de construção, equipamento aeroespacial e de bens de consumo, tais como baterias (NiCd), tintas, cerâmicas entre outros. Devido à vasta aplicação do níquel, existe uma considerável introdução deste elemento no ambiente (ar, água e solo), causado por atividades antropogênicas tais como mineração, moagem, fusão e refino, produção de aço e ligas, combustões da fração residual pesada do petróleo, de carvão e dos resíduos de esgoto, fabricação de bateria de níquel, galvanização, produção de catalisadores entre outras atividades (SCHAUMLÖFFEL, 2005).

Em águas a origem do níquel pode estar relacionada à lixiviação de pilhas de rejeitos de mineração, de rochas ricas neste elemento, deposição das partículas atmosféricas contendo níquel bem como descargas de processos industriais. Em águas não poluídas a concentração do níquel pode variar entre 1 – 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BROWN; WELCH; CARY, 1987). Em meio aquoso a espécie de níquel mais comum é o cátion Ni^{2+} o qual, em águas de corpos hídricos naturais, está associado a ânions como OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} e NO_3^- , além da própria água que pode complexar este cátion e é justamente a forma hidratada do Ni(II) a mais biodisponível capaz de ser transportada através de membranas celulares (SCHAUMLÖFFEL, 2005).

A estabilidade em águas naturais bem como a biodisponibilidade do níquel depende de uma série de fatores tais como a presença de complexantes, pH, E_H , temperatura, força iônica, concentração de Ca^{2+} , ligantes precipitantes, sólidos orgânicos e inorgânicos, capacidade de troca iônica dos sólidos e competição pelos sítios de ligação com outros cátions (NIEBOER; FLETCHER; THOMASSEN, 1999). De maneira simplificada, a especiação do níquel em águas naturais é baseada na presença de cátions Ni(II) hidratados e complexados, o agente complexante associado ao níquel é fator determinante em seu comportamento no meio aquático (SCHAUMLÖFFEL, 2005).

Já no solo os fatores que regulam a presença do níquel são mineralogia, pH, deposição de partículas aéreas, idade do solo, uso do solo, origem do solo, presença de substâncias húmicas, sílica, óxidos de ferro e manganês. O níquel pode se adsorver fortemente às superfícies de óxidos hidratados e sílica, diminuindo a sua biodisponibilidade neste compartimento, mas tal adsorção depende do pH, basicamente em valores de pH mais baixos os óxidos de manganês adsorvem o níquel e a medida que o pH aumenta, os óxidos de ferro passam a ser importantes adsorvedores deste metal, em pH próximo de 7 ambos os óxidos contribuem na imobilização do níquel (SCHAUMLÖFFEL, 2005).

As principais vias de absorção do níquel pelo homem são a inalação e a ingestão, mas este elemento também pode entrar no organismo de um indivíduo através de vias dérmicas. Uma vez absorvido o níquel pode ser encontrado em diversos órgãos dependendo muito, neste caso, da via de exposição, além de ser encontrado também no sangue onde o níquel pode se associar a albumina, α -2 macroglobulina e a histidina (BERLIN et al., 1993). A fração deste metal não absorvida é eliminada pela urina e fezes. Uma vez dentro do organismo o níquel

pode se associar a vários ligantes como ácidos carboxílicos, aminoácidos, peptídeos, adenosina trifosfato e DNA. Além da associação a biomoléculas que pode acarretar na perda da sua função, o níquel pode catalisar reações de óxido redução formando Reactive Oxygen Species (ROS). Além desses efeitos, o níquel pode provocar muitos danos à saúde humana, no sistema respiratório, quando assimilado pelas vias aéreas, ele pode causar enfisema, pneumonia química, entre outros males, e em contato com a pele é um forte alergênico e quando assimilado pelo organismo este elemento pode ser também carcinogênico (SCHAUMLÖFFEL, 2005).

O chumbo é amplamente distribuído no meio ambiente, suas principais fontes são erupções vulcânicas, erosão e aerossóis oriundos da água do mar e seu principal minério é a galena (PbS). Atividades antropogênicas tais como mineração, fundição, produção de baterias, fungicidas e pigmentos estão entre fontes muito relevantes de chumbo as quais afetam profundamente a qualidade ambiental. A adição de chumbo tetraetila na gasolina era também uma importante fonte de chumbo na atmosfera até esta substância ser substituída por misturas de gasolina com outras substâncias para aumento de octanagem (HOET, 2005b).

Apesar de ter 4 elétrons na sua camada de valência, o chumbo se apresenta mais frequentemente no estado de oxidação Pb(II) , como no caso dos seus principais minérios galena (PbS), cerussita (PbCO_3) e anglesita (PbSO_4). Este elemento tem uma série de características que o tornaram importante para a humanidade, tais como alta densidade, opacidade aos Raios- γ e Raios-X, baixa condução do som, baixo ponto de fusão (327°C) e alto ponto de ebulição ($>1700^\circ\text{C}$), baixa condução elétrica (ao se comparar com outros metais), alta resistência a ácidos, estabilidade química no ar e na água, maleabilidade entre outras

propriedades que tornam o chumbo um metal de grande utilidade há milhares de anos, e por isso também, amplamente distribuído na biosfera (HILL, 2010; HOET, 2005b).

No ambiente o chumbo geralmente está associado a algum agente complexante, que pode ser a própria água formando espécies mais simples como $\text{Pb}(\text{OH})_2$ e $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ além de íons poliméricos como $\text{Pb}_2(\text{OH})_3^+$ e $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$. Já no sedimento o chumbo é encontrado na forma de PbS e $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$, esta última espécie tende a se concentrar na fração de silte do sedimento enquanto os íons de chumbo tendem a se adsorver à argila, matéria orgânica e/ou óxidos amorfos de manganês e ferro (HILL, 2005). As condições do sedimento permitem que o chumbo seja metilado por algumas espécies de micro-organismos formando espécies voláteis que são liberadas para a biosfera (WONG; CHAU; LUXON, 1975). Embora a presença no meio ambiente das espécies inorgânicas de chumbo seja maior em relação às espécies orgânicas, a toxicidade destas últimas é muito maior (GRANDJEAN; GRANDJEAN, 1984; VAN CLEUVENBERGEN; ADAMS, 1990). Em termos de toxicidade, seria possível considerar as espécies de chumbo da seguinte forma partindo das espécies mais tóxicas para as menos tóxicas $\text{R}_4\text{Pb} > \text{R}_3\text{Pb}^+ > \text{R}_2\text{Pb}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$, onde R pode ser um radical metil ou etil, mas é preciso destacar que as espécies orgânicas do chumbo são muito menos persistentes quando comparadas as espécies inorgânicas (HILL, 2005).

Os efeitos tóxicos do chumbo são conhecidos há séculos bem como seus sintomas mais agudos como fadiga, desconforto abdominal, irritabilidade, anemia e, atualmente, é sabido que o chumbo poder ser responsável pelo detrimento do desenvolvimento intelectual (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1995; KAIM; SCHWEDERSKI, 1999). A entrada do chumbo no organismo humano pode ocorrer

via ingestão e/ou inalação e, dependendo da via, uma determinada espécie de chumbo pode ser ou não biodisponível. Uma vez dentro do organismo, o chumbo estará associado aos ossos, tecidos leves e ao sangue. No caso do sangue os alvos são as hemoglobinas dos eritrócitos. A ação do chumbo está relacionada ao fato do íon Pb^{2+} ter afinidade por proteínas, comprometendo o funcionamento de estruturas das quais elas pertencem, além deste íon ser similar a íons essenciais divalentes como Ca^{2+} e Zn^{2+} . Estas características fazem com que a exposição crônica ao chumbo leve o indivíduo a ter sérios problemas na produção de hemoglobina, danos ao sistema nervoso central e periférico, problemas vasculares, nefropatia entre outros males (HOET, 2005b).

O zinco cujo principal minério é a esfalerita (ZnS) é amplamente distribuído no solo e em corpos hídricos onde apresenta forte tendência de formar complexos com ligantes orgânicos, cuja proporção pode variar entre 51 – 97% do total de zinco, sendo que a presença de íons $Zn(II)$ livres, espécie considerada a mais biodisponível, em águas naturais está na faixa de picomolar ($5 - 48 \text{ pmol L}^{-1}$), uma concentração baixa, porém não o suficiente para evitar a limitação do crescimento do fitoplâncton (GÜNTHER; KASTENHOLZ, 2005). Além dos complexos formados entre o zinco e ligantes oriundos de matéria orgânica, ligantes como SO_4^{2-} , OH^- e CO_3^{2-} são comumente associados aos íons Zn^{2+} , já no sedimento, uma das principais espécies de zinco é o complexo $ZnS(HS)^-$ (EVANS, 2000).

O zinco atua como cofator em mais de 200 enzimas, particularmente nas que atuam na síntese proteica, este elemento também está associado à síntese de DNA, reprodução, formação dos ossos, crescimento e sistema imunológico (BARCELOUX, 1999). A deficiência do zinco está relacionada a problemas imunológicos, reprodutivos e carcinogênese (WALSH et al., 1994).

Não há evidências da ação carcinogênica do zinco em situações de exposição crônica, entretanto em situações de exposição aguda deste elemento pode haver danos nos rins, corrosão do trato gastrointestinal (assimilação via oral) e até mesmo leucocitose (BARCELOUX, 1999).

1.3. Sedimento

Um dos constituintes de grande importância nos corpos hídricos são os sedimentos. Os sedimentos são camadas de matéria que cobrem o fundo de rios, lagos, reservatórios, baías, estuários, oceanos e córregos, compostas de uma mistura de partículas finas, médias e grossas de argila, lodo e areia e vários outros minerais agregados à matéria orgânica. Existe uma variação imensa quanto a sua composição, que vai desde puro mineral à predominância de matéria orgânica. Os sedimentos geralmente estão sob condições anaeróbias (redutoras), com certa quantidade de matéria orgânica e submetidos a constante lixiviação da coluna d'água. Sua grande capacidade de sorção e liberação de substâncias químicas faz deste compartimento um regulador de concentração de diversas espécies de substâncias em corpos hídricos, inclusive do H^+ , atuando como importante agente tamponante. O material não solúvel na coluna d'água precipita no sedimento, fazendo deste compartimento um depósito de uma grande variedade de materiais (biológicos, químicos, poluentes).

Existe uma grande preocupação quanto à transferência do material associado ao sedimento (principalmente poluentes) para os organismos que dependem boa parte do seu ciclo de vida em contato estreito com este compartimento cujos papéis na teia alimentar são de grande importância. Entre estes seres vivos estão vários

tipos de mariscos (camarão, lagostas, caranguejos, moluscos) e uma variedade de larvas, insetos, anfípodas, bivalves, e outros organismos menores que constituem a base da teia alimentar. Embora o retrato clássico da transferência de poluentes aos organismos vivos envolve o intermédio da água, já é sabido que há transferência direta entre o sedimento e os organismos que interagem mutuamente. Este caso é particularmente importante para substâncias pouco solúveis em água (compostos orgânicos hidrofóbicos ou precipitados inorgânicos como sulfetos). A porção de substâncias retidas no sedimento, que é provavelmente mais disponível aos organismos, são aquelas contidas nas águas intersticiais dos poros microscópicos existentes na massa do sedimento (MANAHAN, 2000).

Existem diversos processos físicos, químicos e biológicos que conduzem a deposição de material no leito de corpos hídricos. As partículas que compõem o sedimento podem ser derivadas de fragmentos de uma rocha já existente através da ação de erosão, no caso destas partículas fragmentos líticos ou grãos de minerais são transportados até o sítio de sedimentação, lá elas podem manter suas características originais ou sofrer diagênese, formando rochas sedimentares. A areia, matéria orgânica e outros materiais podem ser levados até um corpo hídrico e se estabelecer como camadas de sedimentos, neste caso a partícula do sedimento é denominada detrital. Quando a partícula é formada pela precipitação ou recristalização de elementos presentes no próprio lugar em que estão situados, estas partículas são denominadas autigênicas e, geralmente, compostas de carbonato de cálcio, apatita e argila (SALOMONS, 1980). Nos processos autigênicos partículas podem ser formadas pela precipitação de um cátion, como no caso do Ca^{2+} em presença de altas concentrações de HPO_4^{2-} (como por exemplo, efluente doméstico), como mostrado nas reações abaixo:

Ou também precipitar na forma de carbonato em sistemas ricos em CO_2 dissolvido como mostrado abaixo:

Existem processos de formação do sedimento que envolvem reações com diversos elementos e, além do Ca, outro cátion de grande importância é o Fe, em condições anaeróbicas algumas bactérias são capazes de provocar sua redução como mostrado abaixo:

O resultado final é a reação de precipitação responsável pela criação da característica camada escura de FeS do sedimento (MANAHAN, 2000):

Outro constituinte de grande importância em corpos hídricos é o material particulado em suspensão, estas partículas podem ser formadas de vários tipos de materiais orgânicos (substâncias, húmicas, proteínas, micro-organismos, entre outros) ou inorgânicos (argila principalmente). Estas partículas em suspensão com diâmetro de $0,001 - 1 \mu\text{m}$ e que causam espalhamento de luz (efeito Tyndall) são classificadas como partículas coloidais.

A estabilização dos coloides depende de dois fenômenos principais, sendo eles a hidratação que consiste na formação de camadas de água na superfície da partícula impedindo o contato e a agregação entre as partículas. Outro fenômeno é o da carga superficial, que é dependente do pH, em valores de pH próximos a 7, as partículas tendem a ter cargas negativas. No fenômeno da carga superficial a partícula pode ser carregada basicamente de três formas:

1. Reação química na superfície da partícula como ocorre com o óxido de manganês;

2. Adsorção de íons nas partículas que são baseadas em interações moleculares do tipo Van der Waal e pontes de hidrogênio;
3. Substituição de íons, muito comum em partículas de argila onde há troca de Si(IV) por Al(III) como mostrado abaixo:

O processo de substituição de íons é muito importante para estabilização das partículas de argila, as quais figuram entre as partículas coloidais mais comuns. A

argila é um mineral secundário (formada através do intemperismo de rochas primárias) constituída de alumínio hidratado, óxido de silício, manganês, ferro e outros elementos e as fórmulas gerais de algumas argilas são as seguintes: caolinita – $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$; nontronita – $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$; montmorilonita – $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$; e mica hidratada – $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}$.

No processo de substituição de íons, geralmente, o Si(IV) e mesmo o Al(III) tendem a ser substituídos por íons tamanho similar mas de carga menor, isso faz com que a partícula de argila tenham uma carga resultante negativa, a qual deve ser equilibrada pela associação de cátions (K^+ , Na^+ , NH_4^+), estes cátions são trocados por outros cátions presentes na água. A quantidade de cátions trocáveis expressa em miliequivalentes (de cátions monovalentes) por 100 g de argila seca é denominada capacidade de troca iônica (CTI) da argila, propriedade muito importante de partículas coloidais e sedimentos com capacidade de troca iônica (MANAHAN, 2000).

Os sólidos em meio aquoso (partículas suspensas ou sedimentos) possuem características importantes de sorção superficial ou adsorção. Uma das variáveis que sustentam o processo de adsorção é a área superficial, em sólidos finamente divididos (partículas) há um excesso de energia resultante do desbalanço de forças (atrações eletrostáticas, dipolos, ligações de H entre outras) oriundas de átomos, moléculas, íons superficiais. Outra variável importante para a adsorção é a presença de óxidos metálicos na superfície do sólido. Estes óxidos metálicos têm a sua carga superficial controlada pelo pH do meio, no caso do $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, por exemplo, vários íons como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} podem se ligar por adsorção de troca iônica não específica, complexação superficial com grupos $-\text{OH}$, co-precipitação em solução

sólida com o óxido metálico, ou adsorção como óxido ou hidróxido. A adsorção do cátion, EI^{z+} , pela complexação da superfície é mostrada abaixo:

Um cátion que se associa a um ligante, L, pode se ligar pela liberação de um H^{+} ou OH^{-} :

Os óxidos hidratados de Mn(IV) e Fe (III) são muito efetivos na adsorção de várias espécies em solução aquosa e, em pH acima de 4,5, os óxidos hidratados de MnO_2 são negativamente carregados o que permite a adsorção de cátions metálicos (MANAHAN, 2000).

Os sedimentos e partículas em suspensão são importantes fontes repositoras de elementos-traço tais como Cr, Cd, Cu, Mo, Ni, Co e Mn, os quais podem estar presentes na forma de compostos discretos, associados a argilas trocadoras de íons, ligados aos óxidos hidratados de Fe e Mn, ou quelados por substâncias húmicas insolúveis. A estabilidade de uma determinada forma dos elementos-traço depende de fatores como pH e E_H , abaixo, na Tabela 5 está mostrada a relação de compostos estáveis em condições redutoras e oxidantes.

Tabela 5. Ocorrência de EPT em sedimento em diferentes condições de E_H (MANAHAN, 2000; PROHASKA; STINGEDER, 2005)

Elemento Traço	Compostos Discretos que Podem Ocorrer	
	Condições Oxidantes	Condições Redutoras
As	H_3AsO_4 ,	As_2S_3
Cd	$CdCO_3$	CdS
Cu	$Cu(OH)_2$	CuS
Fe	$Fe_2O_3 \cdot x(H_2O)$	FeS , FeS_2
Hg	HgO	HgS
Mn	$MnO_2 \cdot x(H_2O)$	MnS , $MnCO_3$
Ni	$Ni(OH)_2$, $NiCO_3$	NiS
Pb	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $PbCO_3$	PbS
Zn	$ZnCO_3$, $ZnSiO_4$	ZnS

Agentes complexantes (aminoácidos – histidina, tirosina ou cisteína- íons citrato, cloreto) são capazes de solubilizar os elementos-traço associados aos sólidos. As partículas em suspensão associadas aos elementos-traço estão na faixa submicrométrica de tamanho, embora os elementos associados a estas partículas sejam menos disponíveis que em solução (íon e/ou complexos). Certamente os elementos associados às partículas são mais acessíveis que aqueles associados ao sedimento, além deste fator, existem muitos outros que regulam a disponibilidade de um elemento tais como, especiação do elemento, a natureza da partícula em suspensão, os tipos de organismos que irão interagir com o material e as condições físico-químicas da água. O perfil de ocorrência de elementos-traço nas partículas em suspensão em um corpo hídrico não poluído é muito semelhante ao sólido que originou as partículas, anomalias nestes casos podem ser indícios de poluição (MANAHAN, 2000).

Quando os EPT são descarregados em sistemas aquáticos, eles mostram uma forte tendência de ligação com o material particulado suspenso na água para sofrer, em seguida, sedimentação juntamente com as partículas a serem

acumuladas no sedimento. Isso faz com que haja uma melhora temporária na qualidade da água sobrejacente, entretanto, o sedimento destes sistemas é como uma “bomba-relógio” em termos de poluição futura em ambientes aquáticos. As condições do sedimento, no que se referem ao pH, E_H , concentração de Fe e Mn na forma de óxi-hidróxidos (XOOH), força iônica e dureza podem manter os EPT “imobilizados”. Entretanto, mudanças nestas condições podem ocorrer por meio de ação de micro-organismos, comunidade bentônica ou até mesmo atividades humanas, onde o pH, E_H , presença de agentes complexantes, como íons Cl^- , podem levar a “remobilização” dos EPT de volta para a fase aquosa (CHAPMAN; ADAMS; GREEN, 1999; CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2001; KELDERMAN; OSMAN, 2007).

Estes processos fazem com que o sedimento tenha um papel muito relevante em ecossistemas aquáticos, além disso, o sedimento é o habitat de organismos bentônicos e epibentônicos os quais são importantes agentes na teia alimentar de ecossistemas aquáticos. Mesmo sem a mobilização de EPT do sedimento há uma íntima relação entre este compartimento e os seres vivos que pode comprometer todo o ecossistema (SALOMONS, 1980; CHAPMAN; MANN, 1999; POLYÁK; HLAVAY, 1999; CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 2001; SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003; WU et al., 2011).

Devido ao importante papel do sedimento para o equilíbrio de ecossistemas aquáticos, esforços foram empregados no sentido de estabelecer critérios para avaliação da qualidade deste compartimento. Em última análise a qualidade do sedimento deve ser tal que garanta um equilibrado desenvolvimento da biota que dele depende direta ou indiretamente. Existem vários ensaios a fim de garantir esta qualidade, entre estes, ensaios físicos, químicos e biológicos. Porém há uma grande

difficuldade de executar todos estes ensaios em todos os casos onde se faz necessária uma avaliação de qualidade ambiental, neste contexto, a comparação da composição química do sedimento com padrões de qualidade é a estratégia mais adotada para simplificar este processo.

O estabelecimento de valores numéricos quanto à composição química de sedimentos foi a chave para a criação de “objetivos”, “guias” ou mesmo “critérios” de qualidade. Entretanto, levando em conta que a composição química do sedimento é somente um dos parâmetros para avaliação da sua qualidade, o termo correto para estes números seria Valores de Qualidade de Sedimento (SQV – Sediment Quality Values), pelo fato destes valores serem mais úteis em análises exploratórias para encontrar focos de contaminação.

Existem vários SQV estabelecidos por diferentes países e, no que se refere aos EPT (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn), seus valores têm grandes variações (ordens de magnitude) entre os diferentes elementos, as diferentes origens do sedimento (água doce ou salgada) e, principalmente, entre diferentes regiões. Este último parâmetro é o que exhibe maior variação, pois para um dado elemento numa dada condição (sedimento de água doce ou salgada) o que pode ser considerado um sedimento altamente contaminado numa jurisdição, pode ser considerado aceitável dentro dos parâmetros de qualidade de outra jurisdição. Esta grande variação entre SQV de diferentes regiões evidencia a profunda influência de fatores como limitações metodológicas para chegar aos valores, cuja incerteza é de grande relevância e, a particularidade de cada região, a qual poder ser mais enriquecida naturalmente de um determinado elemento e não provocar efeitos nocivos àquela biota.

Este cenário não invalida a utilização dos SQV, mas faz com que os seus valores sejam baseados principalmente em critérios relacionados à proteção da vida aquática da região em estudada tais como o Nível Limite de Efeito (TEL – Threshold Effect Level) e o Nível Provável de Efeito (PEL – Probable Effect Level). Ambos os critérios se relacionam ao nível acima do qual pode haver um efeito à vida, mas abaixo certamente não (TEL) ou um nível acima do qual um dano previsível irá ocorrer com uma frequência relevante (PEL). Estes dois valores são derivados de um banco de dados denominado Biological Effects Database for Sediments (BEDS), gerado a partir de extensivos estudos incluindo análises de efeitos biológicos, equilíbrios de partição, qualidade de sedimento entre outros (CHAPMAN; ADAMS; GREEN, 1999; CHAPMAN; MANN, 1999).

O Brasil, até o momento, não possui SQV e, no estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) adota SQV da legislação Canadense (Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 2002). Este guia estabelece dois tipos de valores limites de concentração de substâncias tóxicas em sedimento, um para o TEL e outro para o PEL (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012).

De acordo com o conhecimento atual, os SQV não devem ser aplicados a casos de avaliação de causa-efeito, pois na maioria dos casos os mecanismos que poderiam explicar este endereçamento não são elucidados e, além disso, esta abordagem poderia sugerir equivocadamente que todos os contaminantes estão livres e biodisponíveis, o que se sabe não ser real. Os SQV não levam em conta importante fatores que alteram o comportamento dos contaminantes, podendo levar a decisões demasiadamente protetoras ou permissivas. A aplicação do SQV deve ser feita com a finalidade de encontrar regiões muito impactadas ou enriquecidas

com um determinado poluente onde o coeficiente de perigo (definido pela razão entre o valor de concentração encontrada na amostra dividido pelo SQV considerado) está acima de 1. O SQV é um primeiro passo, e de extrema importância, para conduzir a avaliação do sedimento na utilização de outras ferramentas capazes de fornecer mais informações, tais como testes ecotoxicológicos e/ou análises químicas mais profundas do sedimento. A aplicação dos SQV somente não é suficiente para uma adequada avaliação de risco e como um dos principais objetivos destes valores é proteger a vida, não é recomendável extrapolar SQV de uma determinada região à outra, devido às particularidades bióticas e abióticas de cada região, as quais podem levar a conclusões desastrosas (CHAPMAN; ADAMS; GREEN, 1999a; CHAPMAN; MANN, 1999b).

Embora o SQV somente, não seja decisivo para tomadas de decisões, seu papel de conduzir as amostras com relevantes valores de concentração de algum contaminante para testes mais detalhados é de fundamental importância para a viabilidade da avaliação de qualidade de sedimentos, pois, a ampla e indiscriminada aplicação de testes ecotoxicológicos, de fracionamento e de mobilidade dos contaminantes em todas as amostras seria ineficiente e inviável (CHAPMAN; ADAMS; GREEN, 1999a; CHAPMAN; MANN, 1999b).

No caso do sedimento o conhecimento da concentração total de EPT e sua comparação com os níveis estabelecidos em legislações/diretivas (SQV) é um primeiro passo de fundamental importância (MESTER; STURGEON, 2003), mas ainda não é suficiente no que diz respeito à avaliação do impacto ambiental, pois estes elementos estão distribuídos em diversas espécies e interagindo de diversas formas com este compartimento. Apenas uma parte dos EPT, presentes no ambiente, está relacionada aos processos geológicos recentes e/ou oriundos de

atividades antropogênicas e podem ser consideradas fontes de risco (SALOMONS, 1980; CHAPMAN; MANN, 1999b; RAMOS; GONZÁLES, 1999; POLYÁK; HLAVAY, 1999; WU et al., 2011).

A acumulação de EPT no sedimento pode ocorrer principalmente de cinco maneiras (SALOMONS, 1980):

1. Ligação adsortiva em partículas finas do sedimento (baixa granulometria);
2. Precipitação de compostos que contêm o elemento em questão;
3. Co-precipitação de elementos com óxidos hidratados de Fe e Mn e carbonatos;
4. Associação dos elementos com material orgânico;
5. Incorporação do elemento na rede cristalina do sedimento.

O conhecimento da forma como os EPT estão associados ao sedimento é de extrema importância para uma avaliação mais realista do risco associado à presença destes elementos, pois EPT associados através de ligações adsortivas podem ser mobilizados facilmente através de trocas iônicas, provocadas por mudanças na força iônica (estuários ou efluentes) em contraste com os EPT ligados ao sedimento por meio da incorporação na rede cristalina, os quais necessitam de condições extremas (pH, E_H , pressão e temperatura) para serem mobilizados (KELDERMAN & OSMAN, 2007).

1.4. Aspectos gerais sobre as técnicas espectroanalíticas para determinações elementares

A química analítica possui um verdadeiro arsenal de técnicas no que diz respeito à determinação de EPT em amostras ambientais como águas, sedimentos e solos. Entre as técnicas analíticas mais empregadas com esta finalidade estão a espectrometria de absorção atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry) com atomização por chama (F AAS) ou forno de grafite (GF AAS) (WELZ; SPERLING, 1999), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP–OES – Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry) (LAGALANTE, 1999) e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP–MS – Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) (MONTASER, 1998). Esta última sofreu rápido desenvolvimento e aceitação por parte da comunidade científica devido, principalmente, aos baixos limites de detecção que podem ser alcançados para a maioria dos elementos de interesse (é possível realizar determinações elementares em níveis de femtograma), associados a sua capacidade multielementar e a possibilidade de análise isotópica (MONTASER, 1998).

Entre as figuras de desempenho apresentadas por estas técnicas estão os limites de detecção, baixos na GF AAS e ICP-MS, bastante importante, particularmente, para as amostras de águas e para os produtos das extrações.

Entre as técnicas de absorção atômica (AA), os melhores desempenhos, em termos de sensibilidade, apontam para o GFAAS. Entretanto, é preciso considerar que esta a operação desta técnica exige mais do analista, uma vez que no FAAS os processos que culminam na geração de átomos gasosos no estado fundamental ocorrem naturalmente na chama. No GFAAS, esses processos precisam ser desencadeados por um programa de aquecimento, que estabelece temperaturas, tempos de aquecimento e, geralmente, uso de modificadores muito bem otimizados (WELZ; SPERLING, 1999).

A técnica de ICP OES possui características muito interessantes para análises de amostras ambientais, como a capacidade multielementar muito acima (cerca de 70 elementos) da demanda deste trabalho, velocidade, simplicidade e limites de detecção relativamente baixos. Este desempenho tornou o ICP OES uma poderosa ferramenta para análises ambientais, desde que devidamente otimizado (MERMET; POUSSEL, 1995; TREVISAN; NÓBREGA, 2007) e, em alguns casos, com uso de estratégias para aumentar a sensibilidade como adoção da estratégia de somatório de linhas, visando atingir os limites exigidos pelo CONAMA 357 (SCHIAVO et al, 2009).

Após 16 anos da proposta de aplicar o ICP como fonte de excitação em química analítica, Houk e colaboradores em 1980 publicaram os primeiros resultados bem sucedidos de aplicação do ICP como fonte de íons para um espectrômetro de massas quadrupolar (BECKER, 2007). A partir daí, a técnica de ICP-MS ganhou o mercado num tempo muito menor (menos de 3 anos entre o primeiro trabalho e o primeiro instrumento “comercial”) em relação ao ICP OES (cerca de 10 anos entre o primeiro trabalho e a comercialização do primeiro instrumento). Isso fez com que os primeiros instrumentos de ICP-MS sofressem de grandes limitações em relação à sua construção. Por outro lado, os instrumentos evoluíram rapidamente e, já na metade da década de 1990, era possível adquirir equipamentos bem sofisticados, que atendiam grande parte das demandas requeridas para determinações de traços de elementos.

Basicamente os instrumentos de ICP-MS possuem o plasma de argônio como fonte de íons, muito similar ao plasma do ICP OES e um espectrômetro de massas, geralmente composto por uma interface com cones de amostragem e skimmer, um sistema de lentes iônicas com a função de separar as espécies não ionizadas do

feixe de íons produzido no plasma e direcioná-lo para o quadrupolo, cuja função é separar os íons através da razão massa/carga para seleção do elemento/isótopo que chegará até o detector e gerará o sinal analítico. Na Figura 1 está representado um diagrama esquemático de um ICP-MS, com as indicações das partes principais.

Figura 1. Representação esquemática de um ICP-MS com indicação de cada uma das partes

Na Tabela 6 estão relacionadas às principais figuras de desempenho de um ICP-MS, o que torna essa técnica a escolhida quando se deseja a determinação de elementos em níveis de traços.

Tabela 6. Figuras de desempenho de um ICP-MS

Parâmetro	Desempenho ⁽¹⁾
Velocidade	+++ (Cerca de 2 min/amostra)
Operação	+ (Complexa)
Consumo de Amostra	++ (Cerca de 5 mL)
Faixa Linear	+++ (0,00001 – 10 mg L ⁻¹)
Limite de Detecção	++++ (Por volta de 1 ng L ⁻¹)
Capacidade de Análise de Sólidos/Suspensões	+
Determinação Multielementar	+++

(1) Escala de desempenho: + deficiente, ++ moderado, +++ bom, ++++ muito bom.

Embora todas as técnicas espectrométricas (AAS, ICP OES e ICP-MS) sejam muito poderosas para as determinações de elementos e uma vasta gama de aplicações, elas possuem uma limitação intrínseca relacionada à capacidade de gerar respostas específicas somente ao elemento por elas determinado, independente da forma química deste elemento. O As é um bom exemplo para ilustrar esta situação, imaginando uma solução aquosa que contenha algumas espécies de As tais como arsina (AsH_3), As(III), As(V), ácido monometilarsônico (MMAA), ácido dimetilarsônico (DMAA), arsenocolina (AsC) e arsenobetaína (AsB) introduzida num plasma indutivamente acoplado, todas estas espécies sofrerão transformações, e, no caso do ICP-MS, por exemplo, somente o sinal $^{75}\text{As}^+$ será monitorado, ou seja toda a informação a respeito dos diferentes compostos de As, caso desejado, será perdida.

A mesma perda de informação ocorrerá na aplicação ordinária do ICP OES, FAAS e GFAAS. A informação perdida neste caso pode ser muito importante, pois ela ajudaria a entender o comportamento de EPT em compartimentos ambientais quanto a sua toxicidade, mobilidade entre outras características, pois o comportamento de qualquer material é definido pelas propriedades de suas substâncias e não pelos seus átomos, neste contexto, faz-se necessária a aplicação de estratégias de análise de especiação e fracionamento.

1.5. Especiação química e fracionamento

A forma química na qual um elemento se apresenta numa determinada amostra (entenda-se neste caso estado de oxidação, ligantes, entre outras formas) é denominada de espécie química. A distribuição de um elemento em diferentes

espécies químicas numa amostra é denominada especiação química e a atividade analítica que se ocupa da quantificação das diferentes espécies químicas de um elemento numa amostra é denominada análise de especiação. A análise de especiação é uma poderosa ferramenta para avaliação do risco associado à presença de um elemento potencialmente tóxico no ambiente (CORNELIS et al., 2003).

Na análise de especiação, cada espécie elementar pode ser quantificada isoladamente, isso requer um aparato instrumental o qual ainda não é acessível a todos os laboratórios de pesquisa e/ou prestadores de serviço. Além disso, o equilíbrio entre as espécies de um elemento numa porção de material é muito sensível, algumas espécies são instáveis e a partição dos elementos entre diferentes espécies é um equilíbrio dinâmico cujo deslocamento pode ser fruto de alterações no pH, E_H , força iônica, contato com a luz, atividade microbiológica, temperatura entre outras variáveis. Todas essas transformações podem ocorrer desde o momento da amostragem até o momento da detecção, pois uma vez que a amostra é retirada do meio a qual ela pertence, um desequilíbrio é estabelecido e, mesmo com o emprego de conservantes, sejam eles substâncias químicas, diminuição de temperatura ou a combinação entre elas, não impede o desencadeamento de transformações químicas na amostra. Esses processos se tornam mais intensos à medida que se aproxima o momento da análise, uma vez que, para a execução da análise da amostra, esta, em muitos casos, deve ser seca, sofrer extração, diluição, dentre outras etapas. Neste contexto, faz-se necessário adotar uma estratégia de compromisso para o método de análise entre o acesso à informação e a viabilidade de sua execução.

Em algumas situações, o conhecimento de um conjunto de espécies com comportamento físico-químico similar, acessado por meio de técnicas de separações e extrações, pode ser uma ferramenta muito importante. O fracionamento é a atividade analítica cujo objetivo é determinar a concentração de um conjunto de espécies similares sem distinção entre cada uma delas e separada das demais por semelhança físico-química. A abordagem de fracionamento auxilia na compreensão sobre a mobilidade, a partição, ligação com o substrato e até mesmo a biodisponibilidade/toxicidade dos elementos estudados. A fim de elucidar ciclos biogeoquímicos, os mecanismos pelos quais estes elementos exercem impacto no meio ambiente e até mesmo possibilitar o conhecimento da sua fonte, em muitos casos, estas informações são suficientes até mesmo para políticas ambientais (QUEVAUVILLER, 1998; BACON; DAVIDSON, 2008).

Fracionamento pode ser definido como processo de classificação de um analito ou grupo de analitos de acordo com uma propriedade física (tamanho, solubilidade, etc) ou química (ligação, reatividade, etc). O conceito de lixiviação química consiste na ideia de que um solvente particular é seletivo para uma fase particular ou seletivo em seu processo de dissolução (HLAVAY; POLYÁK, 2003). Mas na prática, a aplicação do fracionamento apresenta limitações operacionais quanto a sua seletividade, a qual pode sofrer influência da matriz da amostra. Para obter informações relevantes na aplicação do fracionamento sua execução deve levar em conta todos os fatores experimentais relacionados ao estudo, dentre eles o tipo de material sólido (sedimento, aerossol, fuligem, solo, lodo, poeira, etc) além dos elementos de interesse (BACON; DAVIDSON, 2008). Apesar de suas limitações, há diversos protocolos de extrações para situações específicas cujos resultados são de grande valor. Nestes casos, a fração não é somente definida pelo solvente e sim

definida, operacionalmente, de forma que todos os fatores possíveis devem ser relatados e levados em consideração (PÉREZ-CID; LAVILLA; BENDICHO, 1996), sendo assim executado um estudo de fracionamento operacionalmente definido (MESTER et al., 1998; QUEVAUVILLER, 1998). É importante tomar muito cuidado com as denominações utilizadas em estudos baseados em extrações. Ao se obter uma determinada fração com uma solução de EDTA, por exemplo, deve-se referir ao extrato como “elementos mobilizados por solução de EDTA a uma dada concentração (e.g. 1 mol L^{-1})” e não “elementos móveis” ou “elementos biodisponíveis”, estas últimas denominações são interpretações dos resultados e não propriamente os resultados obtidos do processo (QUEVAUVILLER, 1998; BACON; DAVIDSON, 2008).

Com a finalidade de conhecer melhor o comportamento de EPT em sedimentos foram desenvolvidos protocolos de extrações sequenciais. Tais protocolos de extração geralmente são executados de forma que o material de estudo é submetido a uma série de extrações sucessivas onde são aplicados solventes adequadamente preparados no que diz respeito ao controle do pH e a presença de substâncias com diferentes propriedades (redutoras, oxidantes, complexantes) com poder crescente de dissolução (começando com um solvente mais específico e menos agressivo e evoluindo para solventes menos específicos e mais agressivos) com o objetivo de encontrar em cada etapa um conjunto de espécies (fração) associado ao substrato estudado (PÉREZ; LÓPEZ-MESAS; VALIENTE, 2008). A nomenclatura de protocolo de extração sequencial não é uniforme na literatura, há outras denominações e nem todas elas seguem o rigor da IUPAC, como procedimentos de especiação química, esquemas de especiação, extrações químicas sequenciais, esquemas de extração química, procedimento

sequencial analítico, procedimentos de fracionamento e esquemas de partição, mas neste trabalho será adotado o termo Protocolo de Extrações Sequenciais (PES).

Apesar de haver na literatura muitos trabalhos que fazem uma relação direta entre os extratos obtidos e fases geológicas (PÉREZ-CID; LAVILLA; BENDICHO, 1996), já é sabido que infelizmente fazer estas relações baseado somente em resultados de PES é um equívoco (BACON; DAVIDSON, 2008).

Embora a relação entre fase geológica e extrato não seja confiável, os PES são importantes para indicar o comportamento do sedimento frente a condições extremas que podem ocorrer no corpo d'água tais como alteração da salinidade (águas estuarinas), diminuição do pH da água (chuva ácida ou descarga industrial), alteração do potencial de oxidação e redução do ambiente ao redor do sedimento (dragagem do sedimento, descarga de matérias orgânica que pode causar diminuição do OD) (BACON; DAVIDSON, 2008).

Entretanto alguns fatores que influenciam a lixiviação dos EPT são conhecidos, tais como os mostrados abaixo (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003):

1. Sedimento, composição mineral, pH, CaCO_3 , capacidade de troca iônica (CTI), nível de nutrientes, matéria orgânica, E_H e textura;
2. A natureza do contaminante em termos de origem/características de deposição (solúvel ou particulado, fontes de emissão pontuais ou continuas) e sua composição;
3. Condições ambientais as quais podem levar aos intemperismos, tais como acidificação, processo redox e o regime das águas

Para evitar equívocos durante a interpretação de dados, os extratos obtidos em qualquer etapa de um PES devem ser considerados como operacionalmente

definidos pelos seus parâmetros de execução, pois cada um destes parâmetros exerce uma determinada influência no extrato obtido, que em muitos casos não possui relação confiável com uma determinada fase geológica. Os principais parâmetros de um PES bem como sua respectiva influência são (PÉREZ-CID; LAVILLA; BENDICHO, 1996; McLAREN; LAWSON; SWIFT, 1986; HLAVAY; POLYÁK 2005):

1. Extratores - Força iônica, potencial de redução ou oxidação, pH, presença de complexantes, mas podem também causar interferências químicas, físicas e contaminação em ambos os processos de extração e análise;
2. Etapas de extração - seletividade, readsorção e processo de redistribuição;
3. Concentração dos reagentes químicos - a eficiência de um extrator para dissolver ou dessorver elementos-traço de uma amostra sólida geralmente vai aumentar com o aumento da força iônica;
4. O pH do extrator - extratores com alta capacidade tamponante ou extratores sem nenhuma capacidade tamponante podem ser empregados;
5. Razão Líquido/Sólido e capacidade extratora - a quantidade relativa de extrator adicionada à amostra sólida exerce influência de diversas naturezas nos resultados. Se a razão Líquido/Sólido estiver acima do necessário para solubilizar todos os elementos de interesse na amostra, então a concentração do elemento no extrato (em mg L^{-1}) será menor com o aumento da razão

Líquido/Sólido. Entretanto, a quantidade total presente na amostra (mg kg^{-1}) será constante. Assim sendo, o aumento da razão Líquido/Sólido pode prejudicar, ou ao menos alterar, a detectabilidade do método, mas a situação oposta pode menosprezar o comportamento de um EPT;

6. Tempo de extração e agitação - o efeito do tempo de extração é relacionado com a cinética das transformações entre o sólido e o extrator. Os Processos de extração são baseados predominantemente em reações de dessorção e dissolução;
7. Temperatura de extração - normalmente os procedimentos de extração são executados numa faixa de temperatura que varia entre 20 – 25 °C, o efeito de uma variação desta magnitude é pequeno, mas pode ser a razão de pequenas variações de resultados.

Além destes parâmetros o número de etapas também é crítico, existem casos que um PES pode conter até mais de oito etapas, entretanto pelo número de etapas e/ou complexidade de execução faz com que estes protocolos levem dias para serem concluídos. Já abordagens mais simples com 3 ou 4 etapas utilizando poucos reagentes de diferentes características (ácida, redutora, oxidante) são mais viáveis quanto sua aplicação, fornecem valiosas informações, necessitam de menos manipulação das amostras e fornecem uma precisão e exatidão melhores quando comparadas com abordagens com número maior de etapas (POTTS; ROBINSON, 2003).

Há também uma abordagem alternativa que foi desenvolvida principalmente para estudos de solo, com propósito de executar varreduras (*screening*) e que vem

ganhando espaço baseada em métodos de Extrações de Fração Única (EFU) e não específicos (testes de lixiviação) que tem como alvo as frações lábeis e móveis da amostra. Estes testes de lixiviação minimizam os inconvenientes dos PES, são mais simples, baratos, e possuem menos variações de resultados e acúmulo de erros causados pelos PES. Além disso, os resultados de alguns testes de lixiviação apresentam boa correlação entre a concentração de elementos nos extratos e a concentração de elementos em plantas, o que pode sugerir a sua biodisponibilidade (PUEYO; LÓPEZ-SÁNCHEZ; RAURET; 2004). Os extratores aplicados em EFU variam de acordo com o seu poder de extração, incluindo de extratores suaves não tamponados, extratores ácidos; e extratores complexantes (PÉREZ; LÓPEZ-MESAS; VALIENTE, 2008).

Existem várias possibilidades de extratores, dentre eles estão soluções $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 numa proporção de 10 mL/g de amostra e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 numa proporção de 2,5 mL/g de amostra. Quando aplicados em solos, ambos os extratores exibiram eficiência de extração abaixo de 1% para a maioria dos elementos, com exceção do Cd e do Zn, que exibiram para o extrator a base de CaCl_2 eficiências de 40% e 12%, respectivamente. O que pode explicar o rendimento para estes dois elementos é o fato deles estarem adsorvidos à matriz através de um dipolo, sendo assim, íons divalentes como o Ca^{2+} podem facilmente removê-los dos sítios de ligação da matriz, além disso, a presença do Cl^- pode facilitar a remobilização do Cd e do Zn pela formação de cloro complexos. Ambas as soluções extratoras fornecem informações similares, entretanto o extrator baseado em CaCl_2 apresenta melhores resultados de extração e por isso ele é mais indicado. Estes extratores possuem baixas eficiências e atuam basicamente lixiviando elementos presentes na água intersticial do sedimento, sua aplicação é sugerida a

amostras com altas concentrações de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Os extratos obtidos por extratores suaves são qualitativamente similares às soluções obtidas a partir do solo, isso é interessante porque as raízes das plantas e os organismos estão expostos a esta composição que é o principal fator de regulação no sistema do solo (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003; PUEYO; LÓPEZ-SÁNCHEZ; RAURET; 2004).

Extratores fracamente ácidos e fortemente complexantes são comumente utilizados para avaliação da mobilidade de elementos no solo. Agentes complexantes são capazes de extrair elementos ligados a carbonato e a matéria orgânica. Já extratores ácidos podem simular o efeito que causam diminuição do pH (chuva ácida ou derramamento de ácido) em solos e sedimentos. O extrator complexante mais empregado é uma solução de EDTA e o extrator ácido é uma solução de ácido acético (CH_3COOH). Para elementos com maior mobilidade (Cd e Zn), um aumento da acidez (aumento da concentração de CH_3COOH) não exerce influência em sua lixiviação. Já para elementos de mobilidade intermediária (Cu e Ni) e, especialmente, os elementos mais fixos (Pb e Cr), o aumento da acidez provoca o aumento da lixiviação (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003).

No caso de complexantes, o uso de soluções de EDTA e DTPA são comumente empregadas na avaliação da mobilidade de elementos em solo, entretanto na comparação entre ambos os extratores a razão de eficiência EDTA/DTPA varia de 1,5 – 5 para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Não há evidências de que o DPA fornece mais informação em relação ao EDTA, além disso, o EDTA apresenta melhor desempenho por causa do seu maior poder de extração e por não sofrer interferências do Ca, interferência que ocorre com o DPTA (SAHUQUILLO; RIGOL; RAURET, 2003).

As EFU não substituem os PES e vice-versa, ambos fornecem informações valiosas e complementares, existem casos onde somente uma abordagem é capaz de fornecer as informações necessárias, porém existem outros casos que a conjugação de ambos auxilia num entendimento melhor do estudo.

1.5.1. Limitações dos métodos de fracionamento

Os métodos de extrações sequenciais podem fornecer valiosas contribuições, entretanto, é preciso também considerar suas limitações:

1. Falta de seletividade - A escolha de um determinado reagente e/ou protocolo está justamente em sua seletividade, entretanto, não raro, existe uma falta de seletividade relacionada aos reagentes, aos protocolos e às amostras que comprometem a repetibilidade, a reprodutibilidade e dificultam a interpretação dos resultados.
2. Definição operacional - Os protocolos de extrações sequenciais são dependentes da maneira como foram executados, existem muitos fatores capazes de influenciar na lixiviação dos elementos tais como condições dos reagentes (concentração, pH, ácido utilizado para correção do pH), tipo e tempo de agitação, razão Líquido/Sólido, temperatura, etc. A definição operacional permite inferir que a associação entre as frações extraídas e as fases mineralógicas, tais como carbonatos, óxidos de Fe e Mn, não pode ser interpretada como conceito absoluto. Logo é mais adequado relatar que os elementos foram extraídos numa dada condição, e que qualquer outra associação com a constituição mineralógica é mera interpretação.

3. Readsorção e redistribuição - Após as seguidas extrações é possível que os elementos sejam readsorvidos e redistribuídos levando a conclusões inadequadas, este processo está relacionado ao pH e a utilização de reagentes pouco seletivos.
4. Adequação da metodologia - A maioria dos protocolos de extração sequencial foi elaborada para extração de espécies catiônicas e a sua aplicabilidade para elementos que podem existir na forma aniônica é limitada.

As limitações relativas aos protocolos de extração sequencial não impedem e nem anulam o valor da sua aplicação, entretanto é indispensável levar em consideração as consequências de suas limitações (POTTS; ROBINSON, 2003), tais como:

1. As frações obtidas não são consideradas fases geoquímicas;
2. Um método padronizado deve ser aplicado para obtenção de resultados comparáveis;
3. O procedimento deve ser cuidadosamente seguido, isso implica em controle de todas as condições experimentais possíveis tais como os tempos de extração, o tempo de espera entre as etapas, entre outros para evitar interferências como a readsorção, por exemplo;
4. A aplicação de um protocolo de extrações sequenciais deve ser realizada para um elemento ou conjunto de elementos bem definido.

Transformações sofridas por elementos na diagênese recente de sedimento já foram investigadas com sucesso, entretanto, em muitos casos, informações importantes são perdidas devido à manipulação de amostras de sedimento, cujo ambiente original é anóxico, por meio de procedimentos que envolvem a interação

intensa entre a amostra e um ambiente oxidante (KERSTEN; FÖRSTNER, 1987), tal como a secagem sob fluxo de ar que podem levar a formação de espécies instáveis e reativas (BARTLETT; JAMES, 1980). Outros fatores podem exercer grande influência sobre as condições da amostra tais como o tempo de conservação, temperatura, atividade microbiológica, exposição à luz, dentre outros, o recomendável é executar a análise no menor intervalo de tempo entre a coleta e a determinação.

1.6. Vale do Ribeira de Iguape

A região da bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape possui uma área de 28.306 km² a qual abrange 32 municípios entre eles Cerro Azul, Adrianópolis, Ribeira, Iporanga e Eldorado, que estão localizados entre o extremo nordeste do Estado do Paraná e o sudeste do Estado de São Paulo. Possui mais de 2 milhões de hectares de floresta, os quais equivalem a cerca de 21% do remanescente da Mata Atlântica do Brasil e uma população de cerca de 500.000 habitantes (FIGUEIREDO; BORBA; ANGÉLICA, 2007).

A região do Vale do Ribeira está em uma altitude que varia em média entre 100 – 1000 m, seu clima é definido como mesotérmico úmido (sem estação de seca), sendo mais quente e úmido nas áreas próximas ao litoral (ANDERSSON, 2002). Esta região está inserida na Faixa Dobrada Apiaí (HASUI; CARNEIRO; COIMBRA, 1975), cuja constituição é basicamente de rochas supracrustais vulcano sedimentares de grau metamórfico fraco a médio, denominadas genericamente de Grupo Açungui, cujo embasamento é formado por rochas gnássico-magmatíticas, localmente charnockíticas e com intercalações metassedimentares com grau

metamórfico médio a alto (KARMANN, 1983; CAMPANHA; GIMENEZ FILHO; CAETANO, 1995). A bacia do Vale do Ribeira pode ser compreendida em dois domínios geomorfológicos (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2011), são eles:

1. As baixadas litorâneas, constituídas principalmente por depósitos sedimentares cenozoicos (recentes, de idades até 120.000 anos);
2. As serranias costeiras, constituídas por rochas cristalinas antigas (ígneas e metamórficas), com idades de 2.200 a 60 Ma (milhões de anos)

Justamente nas rochas cristalinas mais antigas é onde ocorrem depósitos minerais de ouro, prata e metais básicos (chumbo, cobre), que foram importantes para o desenvolvimento de atividades econômicas na região até recentemente, mas que atualmente foram interrompidas. Há também o aproveitamento das rochas graníticas para brita e de calcários para cimento, cal, corretivos de solo e brita (COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2011).

A presença de rochas calcárias de origem marinha com cerca de 600 milhões de anos é muito forte na região do Vale do Ribeira, e estão associadas a elas rochas sedimentares de origem continental. A interação da água com estas rochas resultou num processo erosivo o qual formou centenas de cavernas, mais de 250 conhecidas, fazendo do Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira (PETAR) a região com maior concentração de cavernas no país (OYAKAWA et al., 2006).

O Rio Ribeira de Iguaçu é formado pelos rios Açungui e Ribeirão Grande, que nascem no Estado do Paraná, a noroeste da Região Metropolitana de Curitiba, a uma altitude aproximadamente de 1.000 metros. Possui uma extensão total de aproximadamente 470 km, sendo cerca de 120 km em terras paranaenses. Sua foz

localiza-se no município de Iguape, no local denominado Barra do Ribeira. Porém, desde a conclusão do Valo Grande, parte de suas águas não deságuam diretamente no mar, mas sim no Mar Pequeno ou de Iguape, compreendido entre o continente e a Ilha Comprida (INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL, 1998). O Valo Grande é o canal de interligação entre o Rio Ribeira de Iguape e o mar Pequeno, construído entre os anos de 1827 e 1852, para facilitar o acesso ao porto de Iguape. Os principais afluentes do Rio Ribeira de Iguape são os rios Juquiá, São Lourenço e Jacupiranga. A Figura 2 mostra o mapa base da bacia do Vale do Ribeira.

O Rio Ribeira de Iguape é, até o momento, o último rio de grande porte do Estado de São Paulo que ainda não foi alterado por barragens ou outras grandes obras (DAEE, 1998).

Figura 2. Mapa base do vale do Ribeira (SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE, 2005)

O Rio Ribeira do Iguape é a principal fonte de água doce do Complexo Estuarino Lagunar de Iguape, Cananéia e Paranaguá, conhecido como Lagamar, uma região de grande importância ambiental, que se estende por cerca de 200 km de litoral, desde o norte da estação Ecológica da Juréia-Itatins, no Estado de São Paulo, até o Pontal Sul, no Estado do Paraná. Trata-se de um ecossistema bastante complexo, abrangendo um conjunto de lagoas, braços de mar, baías, estuários, restingas e ilhas (CAPOBIANCO, 2000).

Sendo uma importante fonte de água doce e próxima 72 km da Capital da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a bacia do Rio Ribeira de Iguape será explorada para a captação de, aproximadamente, 6.000 L de água por segundo, alimentando cerca de 15 milhões de pessoas residentes na RMSP. Este volume de água representa cerca de 9% do que atualmente se consome nesta região. Este projeto de exploração da bacia do Rio Ribeira foi anunciado em 2012 pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) que será responsável pela sua execução. A previsão é que sejam investidos mais de 1 bilhão de Reais nesta obra, e que mais de 34 hectares de Mata Atlântica sofram intervenção com a obra, o suprimento da água começaria em 2016 e com esta nova reserva a RMSP não precisará de novas fontes de água até o ano de 2020 (CORREA; GERAQUE, 2011). Certamente uma obra de tamanha dimensão irá alterar o regime da Bacia do Rio Ribeira, o que levará também a alteração do comportamento dos elementos potencialmente tóxicos associados ao seu sedimento.

As mineralizações de chumbo do alto Ribeira, em sua porção paulista, são principalmente representadas por veios de galena (PbS), contendo prata em sua estrutura, estando ou não associados a esfalerita (ZnS). Além da galena, podem

ocorrer outros sulfetos metálicos em menores quantidades, como pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2) e arsenopirita (FeAsS). Como minerais de ganga não metálicos, estão presentes quartzo e/ou carbonatos. Os veios estão encaixados em calcários e dolomitos, segundo zonas de fraqueza estrutural, como zonas de cisalhamento e fraturas. Geralmente, apresentam espessuras de alguns centímetros e comprimentos de algumas dezenas de metros, com raras exceções, como nas minas Furnas (São Paulo) e Panelas (Paraná), onde ocorrem veios e bolsões de maiores dimensões. Nas porções próximas à superfície, os sulfetos dos elementos podem ser transformados a óxidos ou carbonatos (SHIMADA, 2005).

Apesar do interesse despertado desde o século 19, a mineração de chumbo na região foi iniciada de fato somente em 1919, na mina Furnas, pelo então proprietário, Manoel Ribeiro Neto. A jazida havia sido descoberta e manifestada no ano anterior. Inicialmente, foi lavrado a céu aberto o minério levando a sua oxidação, passando posteriormente à lavra subterrânea. No final do seu funcionamento, atingiu a cota 420 m na sua parte mais profunda, com um desnível de 80 m em relação à entrada da sua galeria principal, Santa Bárbara. Em 1925, o Eng^o Theodoro Knecht assumiu a direção da mina, localizando outros afloramentos de minério com suas pesquisas (KNECHT, 1932). Inicialmente, o minério de Furnas, após seleção manual, era levado por animais até Iporanga, de onde era transportado em barcos rumo ao litoral, tendo como destino final a metalurgia da Sociedad Peñarroya, na Espanha, onde era fundido. Esse minério manualmente selecionado era excepcionalmente rico, essencialmente composto por galena, tendo 65-75% de chumbo e 2,6 a 3,4 kg de prata por tonelada (FELICÍSSIMO; GUIMARÃES, 1950). Furnas produziu até 1992, de forma descontínua, quando foi paralisada por razões econômicas. O seu último período de funcionamento foi de 1979 ao início de 1992.

O histórico da mineração na porção paulista do Vale do Ribeira tem demonstrado que os volumes mineralizados são de pequenas dimensões e irregulares, não permitindo operações mineiras em grande escala e longa duração. Neste contexto e sendo a mineração uma opção de investimento que demanda elevado capital inicial, com retorno demorado, sucederam-se os casos de fracasso. Na maioria dos casos, os insucessos são atribuídos à pesquisa deficiente, com superavaliação de reservas e consequentes decisões equivocadas sobre a viabilidade técnico-econômica dos empreendimentos. No Estado do Paraná, foram localizadas jazidas de maior porte, como Panelas, Rocha e Perau, que permitiram operações por décadas (SILVA; SOUZA; BRANDÃO, 1988).

Os trabalhos de pesquisa mineral do Instituto Geográfico e Geológico (IGG) foram chefiados pelo Engenheiro de Minas José Epitácio Passos Guimarães que vislumbrou a possibilidade de criação de um parque para proteger a exuberante natureza da região, incluindo as cavernas. A proposta de criação do PEAR–Parque Estadual do Alto Ribeira foi feita em 1956, sendo o decreto de criação publicado em 19 de maio de 1958 (Decreto nº 32.283/58), com área de 35.712 hectares. O PEAR foi renomeado PETAR–Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira, pela Lei Estadual nº 5.973 de 28 de novembro de 1960. O Engº Guimarães realizou, também, estudos nas cavernas da região (GUIMARÃES, 1966).

Algumas minas, como Perau, produziram também minério de zinco que, após concentração na usina da Plumbum, era vendido a terceiros interessados no seu refino. Os minérios de chumbo recebidos das minas continham também prata e, às vezes, pequenas quantidades de ouro, recuperados no processo metalúrgico da usina de Panelas (SHIMADA, 2005).

A prospecção e a pesquisa de minério de chumbo, embora tivessem continuado na região até o início dos anos 90, não tiveram sucesso na localização de novas jazidas no Estado de São Paulo. Grande parte desse trabalho foi realizado pelos geólogos da Plumbum, e da Cia. de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) e da Rio Doce Geologia e Mineração (DOCEGEO) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

A usina metalúrgica da Plumbum foi paralisada em 1995, encerrando a história da mineração de chumbo no Alto Ribeira. Porém, deixou um passivo ambiental que perdura até o presente, na forma de solos e cursos d'água contaminados e rejeitos abandonados, que afetam a população local. Nos últimos anos de funcionamento, a usina utilizou também concentrado importado, visto que os minérios da mina Panelas e, posteriormente, das Minas Canoas 1 e 2 não eram suficientes para a demanda (SHIMADA, 2005).

Com o beneficiamento de minério e refino de metais, realizados pela mineradora Plumbum SA, foram produzidas pilhas de rejeitos que estão até os dias de hoje expostas e sujeitas a inundações periódicas. Na planta da Plumbum SA, junto à margem direita do rio Ribeira, no município de Adrianópolis, moradores das vilas vizinhas continuam expostos à intoxicação por chumbo e outros elementos potencialmente tóxicos como o arsênio. Mesmo após o fechamento da indústria, devido ao enorme passivo ambiental deixado pela atividade extrativista, que não possui nenhuma estrutura de contenção que impeça a lixiviação dos elementos potencialmente tóxicos para o lençol freático e/ou o leito do rio, o problema ainda persiste. Alguns autores reportaram que as concentrações de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos dos rios Ribeira de Iguape, Betari e Rocha chegam a ultrapassar em até 500 vezes o limite legal recomendado para sedimentos

de água doce, levando em consideração a preservação da vida aquática (TESSLER; SUGUIO; ROBILOTTA, 1987; EYSINK et al., 2000; SAKUMA, 2004).

Estudos posteriores (PAOLIELLO et al., 2002.; CUNHA, 2003) avaliaram crianças em idade escolar, residentes próximas à usina de refino de chumbo em Adrianópolis, quanto à concentração de Pb e Cd no sangue e constataram altos níveis de concentração de Pb, mas as concentrações de Cd não revelaram exposição ao elemento.

Este enorme passivo ambiental impactou muito severamente sedimentos fluviais com Cu, Zn, Pb e As e, mais episodicamente registrado, as águas fluviais com elevadas concentrações destes elementos. Esta avaliação foi reportada em vários trabalhos ao longo dos anos (TESSLER; SUGUIO; ROBILOTTA, 1987; EYSINK et al., 1988; MORAES, 1997; SILVA, 1997; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1991 e 2000). Entretanto, posteriormente foi verificado que a concentração de As em água era relativamente baixa, isso se deve as condições físico-químicas da água do rio, ($\text{pH} > 7$) as quais não são favoráveis para liberação de metais e outros elementos como o As. Segundo esse autor, os níveis de As encontrados na água do Rio Ribeira e seus afluentes não são altos, estando entre 1 a $9 \mu\text{g L}^{-1}$, entretanto a concentração de As é muito elevada no sedimento do riacho Piririca, a qual atravessa uma mineralização de ouro, chegando a 355 mg kg^{-1} . Na região deste rio, a concentração de As no solo superficial (0 a 30 cm de profundidade) varia entre 25 a 764 mg kg^{-1} (FIGUEIREDO; BORBA; ANGÉLICA, 2007).

Outro caso crítico de contaminação ocorreu na mina de Furnas, localizada no Ribeirão de Furnas, afluente do Rio Betari, que por sua vez, é afluente da margem esquerda do Rio Ribeira, à altura do município de Iporanga – SP. Esta é uma região

inserida no PETAR onde teve início a operação da mina de Furnas em 1919 cujo minério é constituído de galena, pirita e esfalerita com partição de arsenopirita, calcopirita e estibinita. O principal minério explorado por esta mina foi a galena argentífera exportada para a Espanha, entretanto dificuldades técnicas levaram ao fechamento da mina de Furnas em 1992 e ao abandono da mina e dos rejeitos contaminando a água e, principalmente, o sedimento do Ribeirão de Furnas e do Rio Betari, com vários EPT (ANDERSSON, 2002; COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006; LOPES JR. et al., 2006).

A região do Vale do Ribeira também possui grande importância em termos étnicos e culturais, pois habitam nela comunidades indígenas, caiçaras, remanescentes de quilombos e pequenos agricultores familiares, constituindo uma diversidade cultural raramente encontrada em locais tão próximos de regiões metropolitanas (INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL, 1998; LINO, 1992). Confrontando com o seu rico patrimônio ambiental e cultural, o Vale do Ribeira é uma das regiões mais pobres e menos desenvolvidas do Estado de São Paulo, apresentando alguns dos piores indicadores socioeconômicos do estado, com baixos níveis de renda e escolaridade, altos índices de mortalidade infantil, analfabetismo e condições precárias de infraestrutura e saneamento básico. A economia regional é fraca e baseia-se, em grande parte, na agricultura do chá e banana (ambas em forte decadência) e na mineração (principalmente de calcário). Uma parcela substancial da população, ainda hoje, vive da agricultura itinerante de subsistência e/ou do extrativismo vegetal clandestino e predatório, principalmente de madeira e palmito. Os municípios são muito pobres, com baixíssima arrecadação e mínima capacidade de investimento público, sendo que a maioria deles apresenta índices de desenvolvimento humano (IDH) muito abaixo da média estadual (INSTITUTO

SOCIOAMBIENTAL, 1998; ANDRIETTA, 2002; INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010).

Embora estudos envolvendo a distribuição de elementos potencialmente tóxicos em sedimentos aplicando PES vêm sendo executados há cerca de 30 anos, grande parte destes estudos foram executados em contextos que têm pouco em comum com a região do Vale do Ribeira que está situada num ecossistema tropical. Ainda hoje pouco se sabe sobre o impacto de atividades humana na região pelo fato da maioria das pesquisas envolvendo avaliação de impacto ambiental causado por EPT serem realizadas em zonas temperadas onde estão os países mais desenvolvidos bem como os centros de pesquisas mais avançados. Os estudos realizados nestes centros indicam a dimensão do impacto de contaminantes no meio ambiente e estima-se que em regiões de temperatura e umidade mais altas o risco à exposição e à contaminação são maiores, uma vez que nestas condições ambientais, a circulação de matéria é mais intensa. Outro fator que contribui na intensificação, ou pelo menos incerteza do risco é a alta biodiversidade das regiões tropicais cujas interações entre espécies e possíveis ramificações de impactos indiretos são muito mais complexas, é preciso considerar que muitas espécies e ecossistemas tropicais são pouco entendidos e estudados. Além disso, as áreas tropicais geralmente são mais vulneráveis socialmente, ou seja, estas regiões têm menor desenvolvimento socioeconômico da população e falta de políticas estratégicas para região em longo prazo, o que acarreta na gestão desastrosa dos seus recursos e se traduz em desmatamento, exploração predatória de recursos bióticos e abióticos o que só aprofunda a situação dramática da região (ANDERSSON, 2002).

2. Objetivos

Este Trabalho teve como objetivo principal a determinação dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de água da coluna d'água, água intersticial e de sedimento de rios da bacia do Rio Ribeira de Iguape com a finalidade de contribuir para o entendimento do risco ambiental associado ao histórico de contaminação do sedimento por esses elementos.

2.1 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de método por ICP-MS para determinações dos elementos em águas da coluna d'água dos rios da região para avaliação da qualidade conforme a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente 357/2005.
- Desenvolvimento de métodos por GF AAS, ICP OES e ICP-MS para determinações dos elementos em sedimentos dos rios da região para avaliação de sua qualidade frente aos valores do guia proposto pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*).
- Avaliação da mobilidade dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn utilizando protocolos de extração sequencial do BCR, de Tessier e EFU.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Instrumentação

Os parâmetros medidos em campo tais como pH, OD (oxigênio dissolvido), condutividade em água e pH, E_H (potencial de óxido redução) em sedimento foram determinados utilizando um sistema multiparamétrico com 3 sondas da marca WTW, sendo elas:

- A) Modelo TA 197: determinação de pH e E_H ;
- B) Modelo OXI 197: determinação de OD;
- C) Modelo LF 197: determinação de condutividade.

A calibração deste sistema foi feita pela CETESB com soluções certificadas.

A moagem das amostras de sedimento foi executada de duas diferentes maneiras, manual utilizando almofariz e pistilo de ágata, e automática utilizando almofariz e pistilo de ágata automáticos RM 200 (Retsch GmbH, Haan, Alemanha) sendo que a moagem ocorreu por meio da rotação do almofariz com o pistilo pressionando a amostra contra suas paredes e uma pá fixa próxima à parede lateral do almofariz para impedir aglutinação da amostra.

Para o desenvolvimento do presente trabalho foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com atomização em forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS), modelo SIMAA-6000[®], equipado com forno de grafite com aquecimento transversal, tubo com plataforma integrada de grafite pirolítico, corretor de radiação de fundo baseado no efeito Zeeman longitudinal, espectrômetro com arranjo Echelle

e detector de estado sólido, composto por 60 fotodinodos (Perkin Elmer Life and Analytical Sciences, Überlingen, Alemanha). Esse equipamento possui todas as características necessárias para operar nas condições STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) (SLAVIN et al.; 1981), o que permitiu desempenho nas determinações semelhante àqueles observados para os equipamentos que operam no modo monoelementar. O espectrômetro operou no modo simultâneo para determinação de Cd e Pb em sedimento, empregando uma lâmpada de descarga sem eletrodo (Electroless Discharge Lamp – EDL) para o Cd ($\lambda = 228,8$ nm; corrente = 230 mA) e uma lâmpada de cátodo oco para o Pb ($\lambda = 283,3$ nm; corrente = 15 mA). A abertura da fenda de entrada foi ajustada para resolução de 0,7 nm para os dois elementos. O instrumento é equipado com auto amostrador AS 72, do mesmo fabricante, com bandeja de 60 posições para frascos de 1,5 ou 2,0 mL e pipetador automático com faixa de operação entre 5 – 100 μ L e precisão de $\pm 0,5$ μ L. Argônio 99,998% ($v v^{-1}$) (Air Liquid, São Paulo, SP, Brasil) foi utilizado como gás de purga e de proteção durante todas as etapas do programa de aquecimento, exceto na etapa de atomização do analito onde o fluxo era interrompido.

As amostras de sedimento foram digeridas para a determinação total de EPT utilizando um forno de micro-ondas modelo SpeedWave 4[®] (BERGHOF, Products + Instruments GmbH, Eningen, Alemanha). Este forno possui cavidade cilíndrica revestida com PFA[®] (*Perfluoroalkoxy*), carrossel com capacidade para 12 frascos de digestão e sistema de exaustão para eliminar do seu interior qualquer evolução de gases gerada durante o aquecimento. Este forno de micro-ondas permite o monitoramento não invasivo da temperatura e da pressão com sensores de infravermelho (Infrared - IR) em cada frasco de digestão e controle através de computador externo. É possível utilizar diversos tipos de frascos neste forno, mas

em todos os procedimentos aplicados neste trabalho foram empregados frascos DAP 100+[®] feitos em PTFE (polytetra-fluoro-ethylene - PTFE) modificado, conhecido como TFM[®], (DuPont, Willmington, EUA) com capacidade de 100 mL podendo ser utilizado em programas de digestões com cerca de 0,5 g de amostra continuamente a 230 °C e 40 bar de pressão e em condições máximas (desde que não contínuas) de 260 °C e 55 bar.

Outro instrumento empregado foi o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) modelo iCap 6300[®] (Thermo Scientific, Cambridge, Inglaterra). Este instrumento é equipado com bomba peristáltica de 3 canais (1 para a introdução de amostra, 1 para introdução de padrão interno “on line” e 1 para o dreno) e para permitir a introdução das soluções obtidas no método EPA 3052 que possuem HF, o sistema de introdução de amostras foi composto de nebulizador Burgener Miramist CE feito em PEEK (*Polyether ether ketone*), câmara de nebulização ciclônica sem restrição e tubo conector (entre a câmara de nebulização e a tocha) feita em PFA[®], além de tocha em quartzo com injetor de alumina de 2 mm. Além da resistência química este sistema de introdução de amostras apresentou um desempenho muito satisfatório em termos de sensibilidade. O gerador de rádio frequência para sustentação do plasma foi de 27,12 MHz e de estado sólido com bobinas helicoidais podendo operar entre 750 e 1350 Watts de potência. O iCap 6300[®] permite a coleta da radiação axial e radialmente a tocha (vistas radial e axial), seu espectrômetro é do tipo Echelle e conta com detector de estado sólido CID 86 (Charge Injection Device) que capaz de cobrir o espectro entre 166,2-847,0 nm. Para alimentação do plasma e purga do espectrômetro foi empregado Argônio 99,998% (v v⁻¹) (Air Liquid, São Paulo, SP, Brasil).

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo 7700x[®] (Agilent Technologies, Hachioji, Japão), equipado com auto-amostrador integrado de 89 posições (I-AS[®]), bomba peristáltica de baixa pulsação com 3 canais (amostra, padrão interno e dreno). Assim como no caso do ICP OES, o ICP-MS também precisou de um sistema de introdução de amostras resistente à HF composto por nebulizador concêntrico feito em PFA[®], câmara de nebulização de duplo passo feita em PFA[®] envolvida por um sistema de controle de temperatura, tocha de quartzo com tubo injetor de platina com 2,5 mm de diâmetro, cones de amostragem e skimmer de platina com orifícios de 1 e 0,4 mm de diâmetro respectivamente. O gerador de rádio frequência de 27,12 MHz de estado sólido com bobinas helicoidais podendo operar entre 500 e 1600 Watts de potência alimentado com Argônio 99,998% (v v⁻¹) (Air Liquid, São Paulo, SP, Brasil) para sustentação do plasma. O 7700x[®] conta com o sistema de reação octopolar de terceira geração (Octopole Reaction System - ORS^{3®}) para remoção de interferentes isobáricos pressurizado com Hélio 99,999% (v v⁻¹) (Air Liquide, Campinas, SP) por meio da discriminação de energia cinética (Kinect Energy Discrimination - KED) que será detalhada mais adiante. O espectrômetro de massas é do tipo quadrupolo com barras hiperbólicas com sistema de detecção composto por eletromultiplicadora de duplo estágio (pulsado e analógico) que cobre o espectro de massas entre 2–260 u.m.a.

Para a análise de especiação de arsênio foi utilizado um sistema hifenado composto por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (*High Pressure Liquid Chromatographer* - HPLC) para separação das espécies e o ICP-MS para a detecção. O ICP-MS foi o mesmo descrito acima, com a diferença de não utilizar o sistema de introdução de amostras resistente à HF, no caso da análise de

especiação foram empregados um nebulizador concêntrico de micro fluxo (Meinhard) feito em quartzo, câmara de nebulização de duplo passo feita em quartzo envolvida por um sistema de controle de temperatura, tocha de quartzo com tubo injetor de quartzo com 2,5 mm de diâmetro. O HPLC empregado foi o modelo 1260[®] (Agilent Technologies, Waldbronn, Alemanha) com bombas binárias e revestimento de titânio e pistões de safira e pressão máxima de operação de 600 bar. Todos os capilares deste instrumento por onde passaram as amostras são revestidos internamente com PEEK para permitir a introdução de soluções numa faixa mais ampla de pH. O autoamostrador possui 100 posições para frascos de 2 mL e termostatizado bem como o compartimento de coluna que comporta colunas de até 250 mm. A separação foi executada em sistema composto de pré-coluna e coluna ambas de troca aniônica marca Agilent para Especiação de Arsênio em Água e fase móvel isocrática composta por 2,0 mmol L⁻¹ NaH₂PO₄ / 0,2 mmol L⁻¹ EDTA-2Na em pH 6,0. A hifenação entre o HPLC e o ICP-MS foi feita por meio de softwares e hardwares. No primeiro caso o software ICP-MS Mass Hunter[®] permite integração, controle total dos dois instrumentos e tratamento de dados, já na integração entre hardwares foi empregado um sistema LAN (Local Area Network) para comunicação entre os instrumentos além do acoplamento entre a saída da coluna do HPLC e a entrada do nebulizador do ICP-MS feita com capilares de PFA[®] e um sistema de conexões onde os capilares foram conectados com tarraxas para evitar vazamentos.

As condições cromatográficas permitiram separar 4 espécies de As, sendo elas o ácido arsênico – representado como As(III), ácido dimetilarsênico – representado como DMAA, ácido monometilarsênico – representado como MMAA e ácido ortoarsenioso – representado como As(V).

Para centrifugação das amostras a centrífuga Q222TM (Quimis®, São Paulo, SP, Brazil) foi empregada, ela conta com rotor de 4 posições para frascos de 50 mL e velocidade de rotação entre 300 a 4000 rpm com precisão de $\pm 0,5\%$ e raio de 155 mm capaz de gerar uma força centrífuga relativa (*Relative Centrifugal Force* – RCF) de até 2790 x g a 400 rpm.

Durante a execução das extrações as amostras foram agitadas em mesa agitadora modelo Q225M (Quimis®, São Paulo, SP, Brazil) com plataforma de agitação em aço inox, apoiada em rolamentos com capacidade máxima de 15 kg e controle digital do tempo e da rotação que pode ser executada entre 50 a 299 rpm.

Foi empregado também um Microscópio Eletrônicos de Varredura (MEV) modelo JSM-6460/LV marca Jeol (JEOLUSA, Pleasanton, EUA) acoplado com um Espectrômetro de Energia Dispersiva (*energy dispersive spectroscopy* - EDS) (Thermo Fisher Scientific, EUA). Este sistema possui as seguintes características: Resolução nominal de 3 nm para alto vácuo e 4 nm para baixo vácuo

- Aumento de 8 a 300.000 vezes;
- Detector de elétrons retroespalhados;
- Detector de elétrons secundários (alto e baixo vácuo);
- Sistema de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy);
- Modo baixo vácuo - pressão ajustável de 10 a 270 Pa (0,1 a 2,7 mbar).

Estas duas técnicas foram aplicadas como análise complementar para aprofundar o conhecimento de uma das amostras de sedimento. As análises foram executadas diretamente nas amostras secas e moídas automaticamente.

3.1.2. Reagentes

Como o estudo envolveu a aplicação de métodos para a determinação de baixas concentrações de elementos foram tomados cuidados especiais para evitar perdas e contaminações dos elementos de interesse. Toda a vidraria, recipientes e frascos para preparo e armazenamento das soluções e coleta de amostras foram lavados com detergente neutro, posteriormente imersos em solução de HNO_3 10% (v v^{-1}), por 24 horas e enxaguados com água deionizada.

As soluções analíticas de referência foram preparadas em capela de fluxo laminar classe 100 (Veco, São Paulo, Brasil). Nos procedimentos de extração no ambiente do laboratório, os frascos foram devidamente fechados para evitar contaminações pelo ar.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (18 $\text{M}\Omega \text{ cm}$) obtida pelo sistema de ultrapurificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, USA).

A eficiência desses procedimentos para evitar contaminações foi sempre monitorada pelos brancos analíticos.

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico, tais como HNO_3 65% (m v^{-1}), HF 48% (m v^{-1}), HCl 37% (m v^{-1}), H_3PO_4 85% (m v^{-1}), CH_3COOH 99,8% (m v^{-1}) e H_2O_2 30% (m v^{-1}) (Merck, Darmstadt, Alemanha). Triton X-100® (Fisher Scientific, New Jersey, EUA) foi utilizado como surfactante.

Todas as soluções analíticas de referência dos elementos investigados (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foram preparados a partir de soluções estoques Titrisol® (Merck, Darmstadt, Alemanha). Para isso, as soluções padrões de 1000 mg L^{-1} de As (V) em 2% (v v^{-1}) de HNO_3 , Cd(II) em 2% (v v^{-1}) de HNO_3 , Cr(III) em 4,2% (v v^{-1})

de HNO_3 , Cu(II) em 1% (v v^{-1}) de HNO_3 , Ni(II) em 1% (v v^{-1}) de HNO_3 , Pb(II) em 1% (v v^{-1}) de HNO_3 e Zn(II) em 2% (v v^{-1}) de HNO_3 foram adequadamente diluídas, com água deionizada, para as concentrações desejadas das soluções analíticas de referência.

Os modificadores químicos empregados nas determinações por SIMAAS eram soluções de alta pureza, diluídas a partir de soluções de 10 g L^{-1} de $\text{Pd(NO}_3)_2$ em 5% (v v^{-1}) de HNO_3 e 10 g L^{-1} de $\text{Mg(NO}_3)_2$ (Merck, Darmstadt, Alemanha). Uma solução preparada pela dissolução do sal ultrapuro de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Suprapur, Merck, Darmstadt, Alemanha) também foi avaliada como modificador químico.

Para os protocolos de extrações sequenciais (PES), extrações em etapa única (EU) e análise de especiação utilizaram-se, além de alguns dos reagentes acima citados, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ (cloridrato de hidroxilamina), $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, MgCl_2 , CH_3COONa , CaCl_2 , NaH_2PO_4 , EDTA-2Na (ácido etilenodiamino tetra-acético dissódico) e NaOH , todos de grau p.a. (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Para a análise de especiação de As foram empregados na fase móvel NaH_2PO_4 , EDTA-2Na e NaOH (Merck, Darmstadt, Alemanha). As espécies de As investigadas foram ácido arsenioso – representado como As(III) , ácido ortoarsenioso – representado como As(V) , ácido dimetilarsônico – representado como DMAA, ácido monometilarsônico – representado como MMAA. As soluções destas espécies foram preparadas pela dissolução de As_2O_3 99,995% (m m^{-1}), $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 99,99% (m m^{-1}), $(\text{CH}_3)_2\text{As(O)OH}$ e $\text{Na}_2\text{CH}_3\text{As(O)O}_2$ (Sigma-Aldrich, Seelze, Alemanha) em fase móvel 2,0 mM NaH_2PO_4 /0,2 mM EDTA, em $\text{pH} = 6.0$. Todas as soluções foram preparadas para obtenção de uma solução estoque, de cada espécie, contendo $1000 \mu\text{g As L}^{-1}$, estas soluções foram adequadamente diluídas individualmente ou combinadas para preparação das curvas analíticas em fase móvel.

3.2. Métodos

3.2.1. Descrição do local do estudo

Os recursos hídricos do estado de São Paulo são divididos em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), sendo a UGRHI-11 correspondente à região do Rio Ribeira de Iguape cujos parâmetros monitorados das suas águas lhe conferem uma ótima qualidade, entretanto, em alguns pontos da região o sedimento é reconhecidamente de péssima qualidade devido às concentrações de As, Pb e Zn acima do PEL (*Probable Effect Level*), enquanto Cd, Cr e Ni estão acima do TEL (*Threshold Effect Level*) (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012).

O Rio Ribeira de Iguape é formado pelos rios Açungui e Ribeirão Grande, que nascem no Estado do Paraná, a noroeste da Região Metropolitana de Curitiba, a uma altitude aproximadamente de 1.000 metros. Possui uma extensão total de aproximadamente 470 km, sendo cerca de 120 km em terras paranaenses e o restante em terras paulistas. Sua foz localiza-se no município de Iguape, no local denominado Barra do Ribeira. A região da bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape possui uma área de 28.306 km² a qual abrange 32 municípios entre eles Cerro Azul, Adrianópolis, Ribeira, Iporanga e Eldorado, que estão localizados entre o extremo nordeste do estado do Paraná e o sudeste do estado de São Paulo. Possui mais de 2 milhões de hectares de floresta, os quais equivalem a cerca de 21% da remanescente Mata Atlântica do Brasil e uma população de cerca de 500.000 habitantes (FIGUEIREDO et al., 2007). Além disso, a região é marcada por um subsolo rico em minerais de vários metais, calcário (com cerca de 30% de CaCO₃) e

água doce, localizado entre as regiões metropolitanas de São Paulo e Curitiba. A riqueza mineral desta região impulsionou a exploração de Pb entre 1850 e 1992, responsável pela contaminação da região com diversos elementos potencialmente tóxicos e, atualmente, esta região tem sido prospectada para abastecimento de água da Região Metropolitana de São Paulo.

Nesse trabalho foram selecionados 8 pontos de coleta de amostras de água e sedimento ao longo do Rio Ribeira de Iguape e seus afluentes, os Rios Betari e Iporanga. A escolha dos locais de amostragem na região estudada procurou contemplar os pontos críticos onde havia histórico de contaminação oriunda da atividade de mineração, conforme mostrado em trabalhos anteriores (EYSINK et al., 2000), cujos valores reportados de concentrações de alguns dos elementos de interesse estavam acima da legislação vigente na época, que era muito mais permissiva que as atuais. A tipificação bem como todo o processo de coleta e procedimentos em campo foram baseados no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011), de acordo com este guia, as amostras de água foram classificadas da seguinte forma:

- Bruta – sem qualquer tratamento para potabilidade;
- De Profundidade – 30 cm da superfície ou inferior;
- De Interior – em contraponto às águas litorâneas;
- Simples – somente uma amostragem única.

Em função de dificuldades logísticas e da extensão da área estudada, a coleta de amostras foi dividida em duas campanhas num período de menor pluviosidade (Maio – Setembro), a fim de evitar as interferências oriundas da chuva

nos locais de coleta, de acordo com o índice pluviométrico da região em 2011, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3. Intensidade de chuvas em milímetros (mm) ao longo do ano de 2011 na Região do Vale do Ribeira. (Figura retirada do Apêndice B do Relatório de Qualidade de Águas de SP 2011, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012).

Tabela 7. Descrição dos pontos de coleta de sedimentos e água da bacia do Rio Ribeira de Iguape

Ponto de Amostragem	Descrição do Ponto	Coordenadas Cartográficas ⁽¹⁾	Profundidade (m)
P1	Rio Ribeira, a jusante da confluência do ribeirão Rocha, em Adrianópolis, PR.	S 24°41'13,40" W 49°06'45,10"	2,0
P2	Rio Ribeira, a montante da refinaria Plumbum, na cidade de Ribeira, PR.	S 24°39'34,70" W 49°00'33,30"	2,5
P3	Rio Ribeira, a jusante da refinaria Plumbum, em Itaóca, PR.	S 24°39'23,70" W 48°49'54,80"	2,0
P4	Rio Betari, a montante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP.	S 24°31'55,90" W 48°42'09,50"	0,3
P5	Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP.	S 24°33'8,93" W 48°40'38,64"	3,0
P6	Rio Ribeira, a jusante da confluência do rio Betari, em Iporanga, SP.	S 24°35'4,80" W 48°35'25"	2,5
P7	Rio Ribeira, na cidade de Eldorado, SP.	S 24°31'34,90" W 48°06'7,10"	2,0
P8	Rio Ribeira de Iguape, a jusante da confluência do rio Juquiá, em Registro, SP.	S 24°26'24,50" W 47°49'37,20"	2,5

(1) Siglas internacionais de pontos cardeais S = Sul (do paralelo do Equador) e W = Oeste (do meridiano de Greenwich).

A denominação dos pontos de coleta seguiu uma ordem numérica crescente da nascente do Rio Ribeira até a sua foz em Iguape, sendo o P1 mais próximo da nascente e o P8 mais próximo à foz. Abaixo estão relacionadas as amostras coletadas nas duas campanhas:

- Campanha 1 (Maio de 2011): A amostragem foi realizada nos dias 02; 03; 04; 05 e 06 de maio de 2011 por técnicos da CETESB, quando foram coletadas amostras de sedimento e água em 5 pontos (P4, P5, P6, P7 e P8);
- Campanha 2 (Setembro de 2011): A amostragem foi realizada nos dias 26; 27; 28; 29 e 30 de setembro de 2011 por técnicos da CETESB, quando foram coletadas amostras de sedimento e água em 3 pontos (P1, P2 e P3).

As coordenadas bem como as descrições de cada um desses pontos de coleta estão apresentadas na Tabela 7.

Na Figura 4 estão indicadas as localizações dos pontos de coleta (P1 – P8) da bacia do Rio Ribeira de Iguape bem como o ponto de monitoramento da rede da CETESB, em 2011, localizado entre os pontos de coleta P6 e P7.

Figura 4. Mapa da região amostrada na Bacia do Rio Ribeira de Iguape, indicando os pontos de coleta deste trabalho (P1 – P8) e o ponto de monitoramento da rede da CETESB, em 2011 (CETESB RIBE 02650).

3.2.2. Coleta de amostras de sedimento e água

Em cada ponto de amostragem, as amostras de água foram coletadas antes das amostras de sedimento, para minimizar qualquer efeito que a retirada do sedimento pudesse gerar entre estes 2 tipos de amostra do mesmo ponto.

A coleta de amostras de água foi efetuada utilizando balde confeccionado em aço inoxidável AISI 316 L, polido, como mostrado na Figura 5(A). Antes da coleta, o balde foi enxaguado, por três vezes, com a água de onde a amostra foi coletada para minimizar os efeitos de aeração da amostra e /ou contaminação entre as amostras.

(A)

(B)

Figura 5. Balde de aço inoxidável (A) e frascos (B) utilizados para coleta e armazenamento das amostras de água

As amostras de água foram armazenadas em frascos de polietileno de 250 mL de capacidade (Figura 5(B)), cuja limpeza e descontaminação foram executadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.1.2..

Após o acondicionamento das amostras de água nos frascos de polietileno foi adicionada volume suficiente de solução de HNO_3 10% (m v^{-1}), até $\text{pH} < 2$, para auxiliar a preservação dos cátions dissolvidos. Em seguida as amostras de água também foram mantidas sob-refrigeração em câmara fria com gelo para serem transportadas até o laboratório.

As amostras de sedimentos foram coletadas usando amostradores de sedimento do tipo Van Veen, que são apropriados para amostragem de fundo de areia, cascalho e argila, estes amostradores são capazes de escavar (“morder”) substratos grossos devido ao seu peso. Os amostradores tipo Van Veen são construídos em aço inoxidável AISI 316L polido, possuem barras presas a um cabo de aço ou corrente. As garras são mantidas fechadas por um sistema de trava que se abre quando o equipamento toca o fundo, eles são manejados com auxílio de um guincho fixo na borda da embarcação parada. Quando se recolhe o cabo, as garras se fecham segurando o sedimento. Este tipo de equipamento é muito robusto com funcionamento simples, onde é possível coletar variados volumes de sedimento dependendo do seu tamanho. Geralmente, esses tipos de amostradores não possuem vedação satisfatória, podendo, muitas vezes, ocorrer lavagem do sedimento ou perda do material (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001).

Após a retirada do fundo do rio, as amostras foram transferidas do amostrador tipo Van Veen para uma bandeja de aço inoxidável para homogeneização, como mostrado na Figura 6(A). Em seguida, as amostras de sedimentos foram

acondicionadas em frascos de polietileno de 500 mL de boca larga até a sua total capacidade (Figura 6(B)), os quais foram, previamente, descontaminados com lavagem conforme procedimento descrito no item 3.1.2..

(A)

(B)

Figura 6. Retirada do sedimento de um amostrador do tipo Van Veen para bandeja de aço inoxidável (A) e acondicionamento em frascos de polietileno com colher de aço inoxidável (B)

Após o acondicionamento nos frascos de polietileno, as amostras de sedimento foram mantidas sob-refrigeração em câmara fria com gelo para serem transportadas até o laboratório.

3.2.3. Coleta de dados das amostras em campo

Durante a coleta das amostras foram executadas algumas determinações em campo, tais como pH, condutividade, e OD (Oxigênio Dissolvido) nas amostras de água e pH e E_H (Potencial Redox) nas amostras de sedimento. Na Figura 7 estão mostradas fotografias da sonda multiparâmetro, fornecido pela CETESB, bem como dos arranjos experimentais para a execução das medidas em campo.

(A)

(B)

Figura 7. Imagens ilustrativas do sistema multiparamétrico com 3 sondas da marca WTW para as medidas em campo das amostras de água (A) e sedimento (B)

Os procedimentos de coleta de amostras de sedimentos, água, bem como as determinações dos parâmetros de campo foram realizados por técnicos especialistas da CETESB

3.2.4. Preparo das amostras de água

Como já mencionado, as amostras de água foram acidificadas no momento da coleta, com a adição de 10% (v v⁻¹) de HNO₃ até pH < 2. Estas amostras foram preservadas a cerca de 4 °C durante as campanhas de coleta e refrigeradas a -20 °C no laboratório até o momento das determinações de As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn.

Todas as amostras de águas foram descongeladas por 3 horas em temperatura ambiente. Em seguida, para a análise de qualquer uma das amostras de água, coluna d'água ou intersticial, todas foram submetidas à filtração utilizando seringa e membrana 0,45 µm do sistema Millex[®] Syringe Filter Units (Millipore, Bedford, MA, USA) para quantificação da fração solúvel dos elementos estudados. Após a filtração as amostras foram introduzidas diretamente no ICP-MS para quantificação de As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn para não haver perda de detectabilidade em função de diluições.

Para análise de especiação de As em uma das amostras de água intersticial, após a filtração a amostra foi diluída 50 vezes em fase móvel (50 µL de amostra para 2450 µL de fase móvel) para correção de pH e minimização de prováveis interferências causadas pelos constituintes da água intersticial.

3.2.5. Pré-tratamento das amostras de sedimento

As etapas de preparo das amostras de sedimento, executadas no laboratório de análise, tiveram como objetivo permitir o maior acesso às informações quanto possível, evitar contaminações, no caso de Zn e Cu, e perda de elementos de interesse, que é especialmente crítica para As, Cd e Pb.

Todas as amostras de sedimento foram descongeladas por 12 horas em temperatura ambiente, em seguida, cada amostra foi homogeneizada dentro do próprio frasco, fazendo movimentos circulares com bastão de vidro para retirada de uma fração de cerca de 100 g com garantida representatividade. Para aprofundar a investigação das amostras de sedimento a água intersticial de cada amostra foi retirada para análise como descrito a seguir: Uma porção de 100 g de amostra foi dividida em 2 porções de 50 g utilizando tubos de poliestireno de 50 mL de capacidade, estes tubos foram submetidos a centrifugação por 30 min, à 3000 rpm, para compactação da matéria sólida das amostras. Após a centrifugação, a água intersticial foi retirada utilizando pipeta de Pasteur de vidro, com cuidado para evitar o arraste do material sólido. A água intersticial foi acondicionada em tubos de poliestireno de 15 mL, sob refrigeração (4 °C) e ao abrigo de luz, até o momento da análise. O sólido restante de cada amostra foi disposto em cápsulas de porcelana, previamente descontaminadas conforme item 3.1.2., e submetido à secagem em estufa com temperatura de 50 °C até a estabilização do valor da massa. O processo de secagem transcorreu em cerca de 5 dias.

Após a secagem, porções das amostras foram moídas com almofariz e pistilo de duas formas diferentes, sendo uma manual e outra automática. Neste trabalho não foi aplicado o fracionamento da amostra por tamanho de partícula.

A moagem manual foi executada empregando um almofariz e pistilo, ambos feitos de ágata, fazendo a maceração de uma porção de cerca de 5 g de amostra seca, por aproximadamente 2 min, para ambientação do instrumento e limpeza, evitando contaminação entre amostras. Esta primeira porção da amostra foi descartada para então fazer a moagem manual de cerca de 10 g de amostra por 5 min. Este tempo foi definido após perceber, visualmente, que não havia mudanças significativas nos

tamanhos de partículas da amostra, após aplicar tempos superiores de moagem. Ao final deste processo, a porção de amostra foi colocada em tubos de poliestireno de 50 mL de capacidade, com tampa e devidamente identificados. Entre as moagens das diferentes amostras de sedimento, o almofariz e pistilo de ágata foram lavados com água de torneira, depois com água deionizada, e secos para a repetição do processo para a próxima amostra.

Para a execução da moagem automática foi utilizado um sistema de almofariz e pistilo de ágata automáticos. Toda a superfície do sistema foi limpa utilizando água deionizada. Em seguida, cerca de 1/10 da amostra seca restante do processo de moagem manual foram inseridos no sistema de moagem automática a fim de ajustar a pressão do pistilo sobre a amostra, de acordo com as recomendações do fabricante, para então iniciar o processo de moagem. O processo de moagem nesse equipamento consiste, basicamente, na rotação do almofariz com o pistilo pressionando a amostra contra suas paredes e uma pá fixa, próxima à parede lateral do almofariz, impede a aglutinação da amostra. Este processo foi conduzido por 2 min com uma pequena massa de amostra (cerca de 5 g) para ambientação do instrumento e realizar a limpeza com a própria amostra, visando evitar contaminações cruzadas. Ao final, esta porção de amostra foi descartada para a introdução de nova porção (cerca de 60 g) e execução do programa de moagem conduzido em duas etapas, sendo a primeira com aplicação de pressão média (escala mostrada na tela do próprio instrumento) do pistilo sobre a amostra, por 15 min, a fim de destruir as partículas maiores sem danificar o sistema e, em seguida, a pressão foi aumentada para executar a moagem por mais 15 min. Esse tempo foi estabelecido com base em trabalho anterior, feito no grupo, para moagem de catalizadores a base de aluminossilicato, resultando em amostra com tamanho médio de

partículas < 10 µm (SOUSA, 2012). Ao final do processo, a amostra foi acondicionada em frascos de polietrafluoretileno com volume de 150 mL previamente descontaminados. O sistema de moagem foi limpo como descrito acima para a cominuição da amostra seguinte. Todas as oito amostras de sedimento foram moídas manualmente e com o sistema automático.

As amostras secas, moídas, devidamente acondicionadas foram mantidas ao abrigo da luz e calor em dessecador para evitar qualquer transformação que poderia provocar interferências até o momento da análise.

3.2.6. Preparo das amostras de sedimento para determinação total dos elementos

O conhecimento da concentração total dos elementos de interesse nas amostras de sedimento é de fundamental importância para interpretação e entendimento dos estudos posteriores. As amostras secas e moídas automaticamente foram submetidas à digestão ácida com aquecimento assistido por micro-ondas. O procedimento aplicado neste trabalho para digestão total foi baseado no USEPA 3052, da Agência dos Estados Unidos da América de Proteção Ambiental (United States Environmental Protection Agency - USEPA).

O procedimento USEPA 3052 é sugerido para a digestão ácida de amostras com variadas e complexas composições, inclusive amostras contendo alto teor de silicato, tais como as de sedimento. É sugerido, segundo a própria USEPA, para estudos geológicos e/ou qualquer avaliação onde se faz necessário o conhecimento da concentração total para o balanço de massas dos seguintes elementos: Ag, Al, As, B,

Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mo, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sb, Sr, Tl, V e Zn (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996).

O procedimento recomendado no USEPA 3052 consiste na pesagem de cerca de 0,5 g de amostra, disposta num frasco de digestão transparente às micro-ondas, com resistência química e física, geralmente são empregados frascos de polímeros fluorados inertes com volume de no mínimo 45 mL, capazes de suportar pelo menos 30 bar de pressão, onde são adicionados 9 mL de HNO_3 65% (v v^{-1}) e 3 mL de HF 48% (v v^{-1}). Com o frasco devidamente fechado, o sistema submetido ao aquecimento assistido por micro-ondas segundo o programa de aquecimento descrito na Tabela 8 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996).

Tabela 8. Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para a digestão das amostras de sedimento pelo procedimento USEPA 3052

Etapa	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	180 ± 5	$\leq 5,5$	9,5

O documento da USEPA que descreve o procedimento 3052 faz várias menções sobre cuidados durante sua aplicação para evitar acidentes e interferências. Uma destas menções coloca a possibilidade de alterações dos reagentes empregados, onde seria possível retirar reagentes (o HF, por exemplo), e/ou adicionar reagentes como HCl e H_2O_2 dependendo da necessidade imposta pela amostra a ser digerida. Outra mudança que o documento verifica como sendo útil é no programa de aquecimento, as etapas tais como sugerida pela USEPA podem produzir, segundo informações do

próprio documento, um aumento severo de pressão dentro do frasco de digestão entre 5 e 15 min de aquecimento, pois uma elevação de temperatura de cerca de 25 °C (tomando esta como a temperatura ambiente média) até 180 °C em cerca de 5 min é muito brusca e pode provocar intensa liberação de gases acima da pressão limite do frasco de digestão. Além disso, nem sempre todos os processos necessários para a completa digestão e solubilização da amostra ocorrem num tempo de 9,5 min a 180 °C (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996).

Durante a aplicação do USEPA 3052 nas amostras deste estudo, verificou-se que durante a rampa de elevação de temperatura ($\pm 25 \rightarrow 180$ °C em 5,5 min) houve uma grande elevação de pressão em algumas amostras, chegando a um pico de 45 bar. Além disso, ao final da digestão as amostras não tinham sido digeridas totalmente. Portanto, a fim de contornar esses problemas, o programa de aquecimento descrito na Tabela 8 sofreu 3 adaptações, mantendo a massa de amostra, tipo e volumes de ácidos inalterados:

1. Aumento da rampa de elevação da temperatura;
2. Aumento da temperatura da etapa final da digestão;
3. Aumento do tempo de digestão.

Na Tabela 9 está descrito o programa de aquecimento, com as adaptações sugeridas, para a digestão das amostras.

Tabela 9. Programa de aquecimento do forno de micro-ondas para a digestão das amostras de sedimento pelo procedimento USEPA 3052 adaptado

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	210	10	30

Ao término do programa de aquecimento as amostras permaneceram na cavidade de digestão até alcançar uma temperatura entre 90 – 80 °C, geralmente este resfriamento levou cerca de 30 min, em seguida, os tubos de digestão foram dispostos num banho de gelo por 1 hora. Este cuidado foi tomado para evitar a perda de espécies voláteis dos elementos de interesse do estudo, *e.g.* As, Cd e Pb, que podem volatilizar a temperaturas inferiores a 100 °C.

Logo após o resfriamento, a solução foi transferida quantitativamente para um frasco de poliestireno de 50 mL, o frasco da digestão foi limpo 3 vezes com cerca de 5 mL de água deionizada e cada uma destas alíquotas foi adicionada ao mesmo frasco de 50 mL. Após a abertura do frasco, o líquido resultante do processo de digestão foi uma solução amarelada (coloração devido à dissolução de óxidos de nitrogênio oriundo da ação do HNO₃) e ao adicionar água, tornou-se levemente turva. Esta turbidez pode ser devido à formação dos ácidos silícicos (xSiO₂.yH₂O) (Reação a) ou mesmo da conversão do SiF₄ a SiF₆ (Reação b) que resulta na precipitação do SiO₂ (VOGEL, 1979):

Reação a:

Reação b:

Para evitar problemas de entupimento no sistema de nebulização pneumática do ICP OES e ICP-MS devido à presença de material sólido, após diluir para 50 mL e antes da análise, cada amostra foi filtrada utilizando seringa e membrana 0,45 µm do sistema Millex® Syringe Filter Units (Millipore, Bedford, MA, USA).

Neste estudo cada uma das amostras dos 8 pontos coletados foram submetidas ao procedimento de digestão descrito acima, em triplicatas reais, bem como o material de referência certificado (MRC) de sedimento marinho - BCSS-1 (National Research Council Canada).

Todas as amostras foram analisadas por ICP-MS para a determinação das concentrações totais de As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn.

3.2.7. Preparo das amostras de sedimento para avaliação da mobilidade dos elementos

As informações fornecidas pela concentração total de elementos em amostras de sedimentos são fundamentais para o conhecimento da qualidade de um corpo hídrico. Entretanto, a avaliação mais abrangente do risco associado aos elementos para o ambiente requer o uso de outros procedimentos, que permitem aprofundar o conhecimento do comportamento dos elementos nesta matriz. Entre esses procedimentos, a obtenção de frações, após submeter às amostras de sedimentos a

diferentes soluções extratoras, podem ser obtidas, sequencialmente, ou numa única etapa dependendo da informação que se deseja acessar. Neste trabalho foram empregados protocolos de extrações sequenciais (PES) e extrações em fração única (EFU) em uma das amostras de sedimento coletadas.

3.2.7.1. Protocolo de extração sequencial pelo procedimento BCR

Com o objetivo de conseguir um PES (protocolos de extrações sequenciais) rápido, mas sem perder o detalhamento quanto a informação obtida, a SM&T (Standards, Measurements and Testing Programme), o antigo BCR (Community Bureau of Reference), propôs um procedimento simplificado para acessar informações relevantes à respeito do comportamento dos elementos no sedimento. Apesar deste PES ser mais recente, neste trabalho ele é denominado como PES 1 por ter sido o primeiro a ser aplicado, justamente em função da sua simplicidade. O procedimento experimental foi baseado no trabalho de Pérez-Cid e colaboradores (1996), que propuseram o aumento na razão massa de amostra/volume do extrator no protocolo de 2 x em todas as etapas a fim de melhorar a sua detectabilidade. O PES 1 foi aplicado, em triplicata, na amostra de sedimento coletada no Ponto P5 (Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP). Esta amostra foi selecionada por apresentar a mais elevada concentração de As, Pb e Zn segundo as informações obtidas pelas análises de determinações totais. O PES 1 foi aplicado na amostra de sedimento em duas formas: *i) in natura* (sem água intersticial e sem moagem) e *ii)* sem água intersticial, seca e moída automaticamente. O procedimento PES 1 foi aplicado na amostra *in natura* pois, há relatos na literatura que o processo de secagem e moagem

podem alterar a proporção das concentrações dos analitos entre as frações obtidas. Em ambos os casos cada amostra (*in natura* e seca) foi fracionada pelo PES 1 em triplicata. Além da amostra P5 uma amostra de Material de Referência Certificado (MRC) de sedimento de rio (NIST 2704 - Buffalo River) foi submetida ao PES 1 para avaliação de exatidão do processo, uma segunda avaliação foi feita pelo balanço de massas entre o somatório das frações e a concentração total de cada elemento obtida após digestão ácida da amostra P5. Esta amostra foi submetida ao processo de extração somente em duplicata e em escala reduzida de $\frac{1}{4}$, com a finalidade de minimizar o consumo do MRC.

O detalhamento do procedimento adotado bem como as denominações de cada fração, de acordo com as modificações propostas por Pérez-Cid e colaboradores (1996) estão relacionados abaixo:

- Pesagem de 1 g de amostra de sedimento em tubo de poliestireno cônico de 15 mL com tampa;
- Fração 1 – Solúvel em Ácido: Ao sedimento foram adicionados 10 mL de 0,11 mol L⁻¹ de CH₃COOH para agitação em mesa, à temperatura ambiente (25 °C), 150 rpm e por 16 h. Após a agitação, o tubo contendo a mistura extratora mais amostra foi centrifugado a 3000 rpm, por 10 min, o líquido sobrenadante foi transferido para outro tubo de poliestireno cônico de 15 mL. Ao sólido remanescente foi adicionado 4 mL de água deionizada para lavagem do material tendo como objetivo extrair os analitos solubilizados remanescentes e evitar interferência entre os extratores. Em seguida, o sistema foi agitado vigorosamente até a suspensão de todo o sólido na fase líquida, para então executar novamente a centrifugação, a 3000 rpm, por 10 min, e extração do líquido remanescente o qual foi transferido para o mesmo tubo

de poliestireno cônico de 15 mL, onde foi colocada a fração anterior. O conteúdo final de solução no frasco foi diluído para 15 mL com água deionizada. O sólido remanescente foi submetido à etapa seguinte;

- Fração 2 – Reduzível: Ao sólido restante no tubo foram adicionados 10 mL de 0,1 mol L⁻¹ de NH₂OH.HCl (cloridrato de hidroxilamina), em pH = 2 ajustado com HCl 37% (m v⁻¹), o sólido foi suspenso na fase líquida e o sistema foi agitado em mesa, à temperatura ambiente (25 °C), à 150 rpm, por 16 h. Em seguida foi executada a etapa de separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1. O sólido remanescente foi submetido à etapa seguinte;
- Fração 3 – Oxidável: Foram adicionados 2,5 mL de H₂O₂ concentrado (30% m v⁻¹) e o sistema foi agitado em mesa, à temperatura ambiente (25 °C), à 150 rpm, por 1 h. O sistema foi aquecido até a evaporação em banho-maria, à 85 ± 5 °C, por cerca de 1 h, para em seguida adicionar mais 2,5 mL de H₂O₂ concentrado e aquecer, à 85 ± 5 °C, por cerca de 1 h, até a total evaporação do oxidante. Por fim, foram adicionados 12,5 mL de 1,0 mol L⁻¹ de CH₃COONH₄ ao tubo e o sistema foi agitado em mesa, à temperatura ambiente (25 °C), à 150 rpm, por 16 h, após a agitação foi executada a etapa de separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1;
- Fração 4 – Residual: Ao tubo contendo a etapa residual da etapa anterior foram adicionados 0,5 mL de HCl 37%, 1 mL de HF 48%, 2 mL de HNO₃ 65% e 2,5 mL de água deionizada, o sólido foi suspenso e o sistema foi agitado por 30 min em mesa agitadora à 150 rpm, em seguida foi executada a etapa de separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1;

- Digestão: A fim de verificar a quantidade dos analitos que permaneceram no sólido, após a amostra ser submetida a todas as extrações acima descritas, o sólido remanescente foi submetido ao método de digestão USEPA 3052, conforme descrito na seção 3.2.6, sendo que o digerido final foi diluído para 15 mL e filtrado utilizando seringa e membrana 0,45 μm do sistema Millex[®] Syringe Filter Units (Millipore, Bedford, MA, USA).

3.2.7.2. Extração sequencial pelo procedimento de Tessier

Em 1979 Tessier publicou um trabalho, apresentando um método de extração sequencial para Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimento capaz de acessar informações a respeito da partição destes elementos entre a matriz e as diferentes frações por ele propostas. Ao longo do tempo muitos autores aplicaram o procedimento de Tessier integralmente de acordo com o trabalho publicado em 1979 (TESSIER et al., 1979). Entretanto, também com a finalidade de melhorar a detectabilidade, Pérez-Cid e colaboradores propuseram o aumento na razão massa de amostra/volume do extrator de 2 x em todas as etapas do procedimento de Tessier. O procedimento de “Tessier” empregado neste trabalho, denominado de Protocolo de Extração Sequencial 2 (PES 2), foi também baseado no trabalho de Pérez-Cid e colaboradores (1996). O PES 2 foi aplicado na amostra de sedimento coletada no Ponto 5 (Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP), em duas formas: i) *in natura* (sem moagem e com água intersticial) e ii) sem água intersticial, seca e moída automaticamente. Assim como descrito anteriormente o

Material de referência Certificado de sedimento de rio (NIST 2704 - Buffalo River) foi submetido a este PES em duplicata numa escala reduzida de $\frac{1}{4}$.

O PES 2 adotado, seguindo o procedimento e as denominações propostas por Tessier (1979) está descrito abaixo:

- Pesagem de 1 g de amostra de sedimento em tubo de poliestireno cônico de 15 mL com tampa.
- Fração 1 – *Permutável*: Ao tubo contendo a amostra foram adicionados 4 mL de solução 1 mol L^{-1} de MgCl_2 (cloreto de magnésio), em $\text{pH} = 7,0$ e executada agitação por 1 h em mesa agitadora, à temperatura ambiente (25°C), à 150 rpm. Ao término da agitação foi executada a etapa de separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1 do PES 1;
- Fração 2 – *Ligada à Carbonato*: Ao tubo contendo o sólido remanescente foi adicionado 12,5 mL de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3COONa (acetato de sódio), em $\text{pH} = 5,0$ ajustado com CH_3COOH (ácido acético). O tubo contendo a mistura foi agitado até a suspensão completa do sólido na fase líquida, para então executar a agitação por 5 h, em mesa agitadora, à temperatura ambiente (25°C), à 150 rpm. Em seguida foi executada a etapa de separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1;
- Fração 3 – *Ligada a Óxidos de Fe e Mn*: Foi adicionado 10 mL de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em CH_3COOH 25% (m v^{-1}) ao tubo contendo o sólido restante da etapa anterior, o sistema foi agitado para suspensão do sólido e em seguida aquecido a $96 \pm 2^\circ\text{C}$ em banho-maria por 6 h. Após o aquecimento, procedeu-se com a etapa de

separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1;

- Fração 4 – Ligada a Matéria Orgânica: Para obtenção desta fração foram empregados 1,5 mL de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e 2,5 mL de H_2O_2 30% (m v⁻¹). O material sólido foi suspenso e o sistema foi aquecido no mesmo banho descrito acima a $85 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 h. Em seguida, a cada tubo foram adicionados 3 mL de H_2O_2 para suspensão do sólido e aquecimento do sistema a $85 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, por 3 h. Por fim, 2,5 mL de $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (acetato de amônio) foram adicionados ao tubo e o sistema foi agitado por 30 min em mesa agitadora, à 150 rpm, para em seguida executar a etapa de separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1;
- Fração 5 – Residual: Esta fração foi obtida seguindo, rigorosamente, o mesmo procedimento descrito na Fração 4 do PES 1;
- Digestão: Da mesma forma, esta digestão foi executada seguindo, rigorosamente, o mesmo procedimento de digestão descrito no PES 1.

3.2.7.3. Extração em fração única

Com o objetivo de complementar as informações obtidas pelos PES foram escolhidos 3 procedimentos de extração em fração única (EFU), cobrindo 3 diferentes mecanismos de partição. Esses procedimentos foram propostos por *Sahuquillo e colaboradores (2003)* para avaliar os seguintes mecanismos: EFU 1 - troca iônica com $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$; EFU 2 - acidificação com $0,43 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$; e EFU 3 -

complexação utilizando $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Todas as EFU foram aplicadas em triplicatas na amostra P5 *in natura* e P5 seca/moída automaticamente, nas EFU 1 e 2 foram utilizadas as mesmas razões massa de amostra/volume de extrator, neste caso de $0,5 \text{ g/5 mL}$, enquanto a razão para a EFU 3 foi de $0,25 \text{ g/10 mL}$. As misturas foram submetidas à agitação em mesa, à 150 rpm , por 16 h , a temperatura ambiente (25°C). Em seguida, as amostras foram submetidas à mesma etapa de separação, lavagem e diluição, seguindo o mesmo procedimento executado na Fração 1 do PES 1. A fase líquida bem como a água de lavagem de cada procedimento de extração foram transferidos para um tubo de poliestireno de 50 mL e avolumadas para 25 mL , no caso das EFU 1 e 2 e 50 mL , no caso da EFU 3, com água deionizada.

3.2.8. Determinações dos elementos de interesse

Durante o desenvolvimento do trabalho foram utilizadas três técnicas espectroanalíticas para as determinações elementares, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

3.2.8.1. Determinação simultânea de Cd e Pb por SIMAAS em suspensão de sedimento

Para otimização do SIMAAS visando as determinações de Cd e Pb nas amostras de sedimento com amostragem de suspensão foram obtidas as curvas de temperaturas

de pirólise e atomização na presença de modificadores químicos. Para o monitoramento dos sinais dos analitos foram utilizadas soluções aquosas contendo $2\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e $20\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb em meio de 0.1% (v v⁻¹) HNO₃ e 0.025% (m v⁻¹) Triton® X-100. O programa de aquecimento também foi otimizado em presença de suspensão de amostra de material de referência certificado (MRC) de sedimento marinho (MESS-1), com razão massa de amostra/volume de solvente de 30 mg/40 ml de 0.1% (v v⁻¹) de HNO₃ + 0.025% (w v⁻¹) de Triton® X-100. As soluções de modificadores químicos avaliadas foram as seguintes: (i) $5\mu\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; (ii) $5\mu\text{g Pd}$; (iii) $5\mu\text{g Pd} + 25\mu\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; (iv) $5\mu\text{g Pd} + 3\mu\text{g Mg} + 25\mu\text{g NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; and (v) $5\mu\text{g Pd} + 3\mu\text{g Mg}$, conforme trabalho anterior desenvolvido pelo grupo (SOUZA, 2007). O preparo da suspensão foi otimizado subsequentemente, em primeiro lugar foi avaliada a composição do diluente da suspensão cuja concentração de HNO₃ foi investigada numa faixa de 0,1–1% (v v⁻¹), enquanto a concentração de Triton® X-100 foi investigada entre 0,01–0,1% m v⁻¹. Em seguida, foi avaliada a relação massa da amostra/volume da mistura numa faixa de massa de amostra que variou entre 5 - 40 mg, enquanto a faixa de volume foi de 30 - 50 mL do diluente contendo 0.1% (v v⁻¹) HNO₃ + 0.025% (w v⁻¹) Triton® X-100.

Após a otimização do programa foram determinados os parâmetros como limite de detecção, massa característica e intervalo linear de calibração. As soluções analíticas multielementares foram preparadas com concentrações de Cd ($0,5\mu\text{g L}^{-1}$ a $4\mu\text{g L}^{-1}$) e de Pb ($5\mu\text{g L}^{-1}$ a $40\mu\text{g L}^{-1}$) em 0.1% (v v⁻¹) HNO₃ + 0.025% (w v⁻¹) Triton® X-100. Alíquotas de 10 μL de soluções analíticas e suspensão foram co-injetadas no tubo de grafite com 10 μL do modificador químico 5 g L^{-1} de Pd + 3 g L^{-1} de Mg. As suspensões foram manualmente homogeneizadas imediatamente antes da amostragem para evitar erros, melhorando assim precisão entre medidas.

3.2.8.2. Determinação de As, Cd, Cu, Pb e Zn nos digeridos de sedimento por ICP OES

Para as determinações de As, Cd, Cu, Pb e Zn, cujas concentrações podem variar significativamente nas amostras de sedimento estudadas, foi avaliada a técnica de ICP OES.

Antes de executar as análises das amostras, as condições de operação do ICP OES foram otimizadas e avaliadas seguindo recomendações da literatura (MERMET; POUSSEL, 1995). O primeiro parâmetro de desempenho avaliado e otimizado foi a robustez do plasma que depende das variáveis abaixo:

1. Velocidade de rotação da bomba peristáltica.
2. Potência aplicada ao plasma;
3. Vazão do gás de nebulização;
4. Vazão do gás auxiliar;
5. Vazão do gás do plasma ou “coolant”.

A robustez do plasma pode ser compreendida como a capacidade do equilíbrio dos processos responsáveis pela sustentação do plasma em suportar, dentro de certos limites, perturbações ocasionadas pela alteração da composição da solução que nele é introduzida. A importância desta condição é destacada devido a complexidade das amostras de sedimentos, tanto pela variação entre os pontos coletados, como pela complexidade do digerido final. Além disso, um ICP operando em condições robustas pode ser capaz de dispensar o uso de calibrações usando adição de padrão ou

compatibilização da matriz (*matrix-matching*), permitindo a calibração do ICP OES com soluções aquosas.

Para avaliar a robustez do plasma, a razão entre as intensidades de emissão da linha iônica (II) do Mg, em 280,264 nm, e a intensidade de emissão da linha atômica (I) do Mg, em 285,208 nm, tem sido recomendada como um indicador adequado (MERMET; POUSSEL, 1995). O valor desta razão que é representado por Mg (II)/Mg (I) sofre alteração em função das variáveis destacadas acima. Valores de razão Mg(II)/Mg(I) > 10 são um forte indício que o plasma, teoricamente, é resistente às variações na composição das amostras e a efeitos de matriz (DEAN, 2005).

A robustez foi a única figura de desempenho avaliada e otimizada, e após encontrar as condições robustas de operação do ICP OES as demais figuras de desempenho, tais como repetibilidade, estabilidade em longo tempo, limite de detecção instrumental e seletividade também foram avaliadas.

A repetibilidade foi avaliada através do monitoramento do desvio padrão relativo obtido pela emissão do Mg(I), em 285,264 nm, enquanto a estabilidade do instrumento foi avaliada pelo monitoramento da linha de emissão do Ar, em 404,4 nm, num período de 2 h, e por fim, o limite de detecção instrumental foi calculado utilizando a linha de emissão do Ni, em 231,6 nm. Para o monitoramento dos elementos empregados neste estudo de desempenho, foi utilizada uma solução contendo 1 mg L⁻¹ de Mg e Ni em 0,1% v v⁻¹ HNO₃. No caso da linha do Ar, o monitoramento foi feito com o próprio gás que sustenta o plasma.

A seletividade está relacionada à resolução do sistema dispersivo e foi estimado a partir da largura relativa à meia altura da linha iônica de Ba (II) em 230 nm.

Após finalizar o processo de otimização e avaliação das características de desempenho do iCap 6300[®], foram estimados os limites de detecção utilizando uma única solução 0,1% HNO₃ contendo 1 mg L⁻¹ dos elementos de interesse (As, Cd, Cu, Pb e Zn).

Tendo a definição do limite de detecção (LD) e, conseqüentemente o limite de quantificação (LQ), as curvas analíticas foram definidas para todos os elementos num intervalo entre 5 – 1000 µg L⁻¹. Em seguida a exatidão do método foi avaliada por meio da análise do MRC BCSS-1 após digestão ácida pelo método USEPA 3052 adaptado da seção 3.2.6. sem qualquer tipo de tratamento para retirada do HF pois o ICP OES estava equipado com sistema de introdução de amostras resistente à este ácido.

3.2.8.3. Determinação de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn por ICP-MS

A técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi empregada para a análise não só das amostras de digeridos do sedimento como também das amostras de água da coluna d'água de rio, amostras de água intersticial e extratos. Os analitos monitorados nestas amostras foram As, Cd, Cu, Pb e Zn, além desses, o cromo (Cr) e o níquel (Ni) foram agregados a partir desta fase do trabalho devido a sugestão de Shimada, que apontou estes elementos como possíveis contaminantes críticos ainda não extensamente investigados na região do Vale do Ribeira (informação verbal)¹.

Para análise de água (coluna d'água e água intersticial), todas as amostras foram filtradas utilizando seringa e membrana 0,45 µm do sistema Millex[®] Syringe Filter Units

¹ Informação fornecida por Shimada, H. em São Paulo, em julho de 2011.

(Millipore, Bedford, MA, USA) e introduzidas diretamente no ICP-MS para não haver perda de detectabilidade tal como descrito na seção 3.2.4.. No caso das amostras de sedimento, após sua digestão de acordo com a seção 3.2.6. o digerido foi avolumado para 50 mL e introduzido diretamente no instrumento, isso foi possível devido ao sistema de introdução de amostras resistente à HF (descrito na seção 3.1.1.). No caso das análises de amostras de água e sedimento digerido, a calibração do instrumento foi feita utilizando as mesmas soluções aquosas de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em meio de 0,2% (v v⁻¹) HNO₃ no intervalo de 0,1 – 1000 µg L⁻¹.

Os extratos obtidos nos protocolos de extração sequencial (PES) e nas extrações em fração única (EFU) foram devidamente avolumados, conforme descrição nas seções 3.2.7.1., 3.2.7.2. e 3.2.7.3., e filtrados utilizando seringa e membrana 0,45 µm do sistema Millex® Syringe Filter Units (Millipore, Bedford, MA, USA). Após este processo os extratos foram introduzidos no ICP-MS. Como os extratos obtidos pelos PES não foram submetidos à digestão e eram constituídos de muitas substâncias dissolvidas, foi aplicada a técnica de compatibilização de matriz (Matrix-Matching) por meio da calibração com adição de padrão, no intervalo de 0,1 – 1000 µg L⁻¹, no “branco” obtido em cada etapa a fim de minimizar possíveis interferências das matrizes. No caso das EFU foi empregada a mesma curva de calibração em meio de 0,2% (v v⁻¹) HNO₃ utilizada para análise das amostras de água e digeridos de sedimento.

Além da determinação total de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, o ICP-MS foi empregado como detector “*on line*” de um cromatógrafo líquido de alta pressão (HPLC) para análise de especiação de As, os detalhes da aplicação desta técnica serão abordados na seção 3.2.8.4..

No caso do ICP-MS, modelo 7700x[®], existem protocolos específicos, sugeridos pelo fabricante, para avaliar o desempenho e otimizar o funcionamento do instrumento. Para o desenvolvimento deste trabalho, uma solução de 1 µg L⁻¹ de Ce, Co, Li, Mg, Tl e Y em 2% (v v⁻¹) de HNO₃ foi utilizada para avaliar os parâmetros listados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros avaliados e otimizados no ICP-MS modelo Agilent 7700x[®] empregado neste trabalho bem como seus critérios de aceitação

Parâmetro	Critério de Aceitação
Plasma (Potência e Vazão de Nebulização e posição da tocha (Eixo Z))	Razão de óxidos de Cério ($^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+ < 1,5\%$)
	Razão de dupla carga de Cério ($^{140}\text{Ce}^{++} / ^{140}\text{Ce}^+ < 3\%$)
	$^7\text{Li} > 3.000 \text{ cps}$
Voltagem das Lentes	$^{89}\text{Y} > 10.000 \text{ cps}$
	$^{205}\text{Tl} > 6.000 \text{ cps}$
Sinal de Fundo	Massas Baixas < 20 cps
	Massas Médias < 20 cps
	Massas Altas < 30 cps

Após as avaliações e otimizações necessárias para o funcionamento apropriado do instrumento, as condições de potência do plasma, fluxo de nebulização e a distância

do plasma em relação ao orifício do cone de amostragem foram estabelecidas para as análises quantitativas das amostras deste trabalho.

O método de análise de sedimento teve sua exatidão avaliada por meio da análise do digerido do MRC BCSS-1. No caso das amostras de água, esta avaliação foi feita pela adição e recuperação dos analitos estudados em 3 níveis de concentração. Para avaliação da exatidão dos PES, foi aplicado o balanço de massas da amostra submetida as extrações bem como a avaliação do balanço de massas em relação aos valores certificados dos elementos no MRC NIST 2704 - Bufalo River. Para os extratos obtidos nas EFU a avaliação da exatidão foi feita por um teste de adição e recuperação de analitos no branco de cada extrator no nível de concentração $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.2.8.4. Análise de especiação de As por HPLC-ICP-MS

O arsênio possui um grande número de espécies químicas, além disso, sua especiação é extensamente investigada e a análise de especiação deste não metal é relativamente bem estabelecida, por esta razão foi possível aplicar a análise de especiação de arsênio como um estudo complementar para investigar o comportamento deste elemento. Foram submetidas à análise de especiação química elementar a água intersticial da amostra de sedimento do Ponto 5 e um extrato obtido pelo método de extração de fração única com EDTA, para obtenção de informações quanto a presença de espécies de ácido As(III), As(V), MMAA e DMAA.

As condições de operação do ICP-MS para análise de especiação foram um pouco diferentes daquelas aplicadas às determinações totais, mas em termos de hardware somente o emprego de sistema de introdução de amostras convencional

(nebulizador, câmara de nebulização, conector e tocha todos em quartzo) foi alterado em relação à configuração empregada para determinação total.

O arranjo instrumental necessário para este tipo de análise foi composto de um cromatógrafo líquido de alta pressão (HPLC) com coluna e pré-coluna de troca aniônica acoplada ao nebulizador do ICP-MS. Este sistema está detalhadamente descrito na seção 3.1.1.. A calibração do sistema foi feita empregando soluções contendo 1, 5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ das quatro espécies estudadas.

A amostra de água intersticial foi preparada para análise de especiação através da diluição de 50 vezes na fase móvel conforme descrito na seção 3.2.4.. No caso do extrato obtido pela EFU com EDTA, houve diluição de 2 vezes (1 parte do extrato: 1 parte da fase móvel) devido a similaridade que existe entre o extrato e a fase móvel em termos de pH e presença de EDTA.

4. Resultados e Discussões

4.1. Resultados da coleta de dados das amostras em campo

A bacia do Vale do Ribeira possui vasta riqueza mineral, esta Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos identificada com o número 11 (UGRHI 11), tem vocação para preservação e alta qualidade em suas águas, sendo elas classificadas como de classe 1 e 2, as mais altas classes de qualidade segundo a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, de 17 de março de 2005 (CONAMA 357/2005) (BRASIL, 2005). Ao longo da campanha, nos 8 pontos de avaliações da coluna d'água foram feitas coletas de dados contínuas, utilizando uma sonda multiparâmetros para determinação de pH, de OD (oxigênio dissolvido) e de condutividade e nas amostras de sedimento foram monitorados o pH e o E_H (potencial redox), conforme mostrado na Tabela 11.

Tabela 11. Resultados das determinações feitas em campo durante a coleta das amostras de água e sedimento

Ponto de Amostragem	Temperatura Atmosférica (°C)	Água				Sedimento	
		Temperatura (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (μS cm ⁻¹)	pH	E _H (mV)
P1	28,5	21,9	8,4	9,7	126,0	7,0	-183
P2	27,5	21,4	8,2	9,4	125,7	7,2	-85
P3	25,0	19,0	8,4	7,4	130,5	7,8	70
P4	22,5	18,3	8,2	7,5	152,0	6,8	311
P5	27,0	18,9	8,3	11,5	158,8	7,5	-144
P6	25,0	20,5	7,6	7,5	110,4	7,3	187
P7	26,0	22,0	7,9	9,8	98,5	7,5	-208
P8	22,5	25,5	7,4	8,0	74,5	6,9	-90

Existem critérios bem definidos para pH e OD de águas de classe 1 segundo a Resolução CONAMA 357/2005, cujos valores de aceitação são pH entre 6 – 9 e OD > 6 mg L⁻¹. Segundo estas duas variáveis, todas as amostras de água coletadas ao longo dos 8 pontos, cujos valores de pH estão entre 7,4 – 8,4 e OD entre 7,4 – 11,5 mg L⁻¹, podem ser enquadradas na classe 1. Os valores de pH encontrados nas amostras de água indicam leve alcalinidade (pH > 7) o que é de se esperar em águas naturais (MANAHAN, 2000). No intervalo de valores de pH das amostras de água espera-se que uma das principais espécies responsáveis pela alcalinidade da água seja a dissolução de carbonatos, formando o ânion HCO₃⁻. É conhecido que a região é rica em carbonato de cálcio que pode ter a sua dissolução favorecida pela presença de CO₂, presente tanto pela dissolução atmosférica como pela atividade respiratória de organismos aeróbios.

O OD pode ser oriundo do oxigênio atmosférico ou mesmo da atividade fotossintética, como ilustrada na equação

Este parâmetro é essencial para a manutenção da vida e para a degradação da matéria orgânica existente no rio. Entretanto, esta variável (OD) precisa ser contextualizada em termos de qualidade de água uma vez que corpos hídricos que sofreram impacto profundo de descarga de esgoto doméstico podem sofrer eutrofização e apresentar altos níveis de concentração de OD durante o dia (período fotossintético das algas) o que não se traduz, neste caso, em boa qualidade da água.

O critério da condutividade tem interpretação mais complexa em termos de qualidade de água, basicamente a condutividade está relacionada à presença de eletrólitos dissolvidos no corpo d'água. A manutenção da vida, através do equilíbrio osmótico, bem como os equilíbrios químicos de sistemas aquáticos depende desta variável. Não há uma faixa de aceitação de valores de condutividade para águas de classe 1, segundo o CONAMA 357/2005, mas é sabido que valores muito baixos desta variável podem apontar poluição de substâncias não condutoras, tal como o derramamento de óleo, por exemplo, e valores altos de condutividade podem apontar também eventos de poluição de esgoto doméstico (fosfatos, nitratos, sulfatos e outros eletrólitos) e/ou industriais. A elevação abrupta da condutividade pode deslocar íons de elementos potencialmente tóxicos do sedimento por mecanismo de troca iônica, além de outros impactos. A CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO-Apêndice C; 2013) no relatório de qualidade das águas do estado de São Paulo coloca que valores de condutividade superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados. Neste caso, as amostras dos pontos P1 à P6 poderiam revelar impactos em função do valor de condutividade, entretanto tal impacto, considerando lançamento de esgoto doméstico que é observado na região, não foi o suficiente para degradação dos níveis de OD e pH. Pode se inferir que, neste caso, a presença de espécies oriundas de esgoto doméstico podem ter atuado como nutrientes para as algas sem causar eutrofização. É interessante notar também que as amostras com maiores valores de condutividade apresentam maiores valores de pH, o que pode indicar a presença de espécies dissolvidas tais como NH_4^+ , aminas, fosfatos, HCO_2^- entre outras espécies oriundas do lançamento de esgoto doméstico.

Entretanto a geologia da região, onde o corpo d'água esta situado, pode afetar também sua condutividade, a avaliação granulométrica das amostras de sedimentos dos 8 pontos (VIANA, 2012) revela que as amostras são compostas de diferentes proporções de areia, silte e argila, sendo que as amostras dos pontos P1 à P6 têm uma maior proporção de areia em sua constituição em relação às amostras P7 e P8. Além disso, as amostras entre P1 – P6 estão numa região de leito rochoso de formação pré-cambriano médio a superior, constituído basicamente de filitos, metarenitos, ardósias e xisto, enquanto o leito rochoso, onde foram coletadas as amostras P7 e P8 é de formação cenozoica terciária, constituído basicamente de terraços, cascalheiras, areias e argilas (SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE, 2005).

O sedimento apresentou valores de pH muito próximos aos das respectivas amostras da coluna d'água. No caso do sedimento, os valores de pH foram um pouco inferiores e próximos a 7, em um intervalo entre 6,8 e 7,8. Este pequeno, mas consistente decréscimo de pH no sedimento em relação à coluna d'água ocorreu em todos os pontos de coleta. As amostras de sedimento apresentaram valores de E_H entre -208 e 311 mV. É esperado que em amostras com E_H acima de 100 mV (P4) ocorra redução de NO_3^- e Mn(IV), já em amostras com E_H entre -100 e 100 mV (P2, P3 e P8) é esperado também que ocorra redução do Fe(III) e em amostras com E_H abaixo de -100 mV (P1, P5 e P7) é esperado, além de todos os processos acima, que ocorra a redução de SO_4^{2-} .

Para tentar entender a razão do decréscimo consistente do pH no sedimento em relação à coluna d'água, é preciso levar em conta o E_H do sedimento e considerar que o principal constituinte da condutividade da coluna d'água seja matéria orgânica oriunda de esgoto doméstico, por exemplo, que contenha SO_4^{2-} , Ca^{2+} e Fe(III) (COMITÊ DA

BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL, 2011). Nesse cenário as reações mostradas pelas equações abaixo poderão ocorrer por meio de atividade microbiana (SALOMONS; STIGLIANI, 1995):

O resultado final é a reação de precipitação responsável pela criação da característica camada escura de FeS do sedimento e liberação do H^+ :

Este seria um mecanismo plausível para explicar a diminuição de pH do sedimento em relação à coluna d'água que é reforçado ao verificar que as diminuições mais intensas de pH ocorrem quando a amostra apresenta um baixo valor de E_H e alto o valor de condutividade.

4.2. Determinações simultânea de Cd e Pb em sedimento por SIMAAS com amostragem de suspensão

Para viabilizar a determinação simultânea de Cd e Pb por forno de grafite como atomizador foram avaliadas 5 misturas de modificadores diferentes e, em cada mistura, as temperaturas de pirólise e atomização foram adotadas levando-se em consideração a condição de compromisso do programa de aquecimento para determinação multielementar. As temperaturas de pirólise e de atomização foram selecionadas com

base no analito mais e menos volátil, respectivamente. Neste sentido, as temperaturas mais adequadas para Cd e Pb, na ausência e presença de diferentes modificadores químicos ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) e na presença da suspensão de MRC de sedimento marinho (MESS-1), contendo 30 mg amostra / 40 mL de 0.1% (v v^{-1}) de HNO_3 + 0.025% (m v^{-1}) de Triton[®] X-100 foram determinadas, conforme mostrado na Tabela 12.

Tabela 12. Temperaturas de pirólise e atomização para Cd e Pb na presença de modificadores químicos

Modificadores Químicos	Temp. de Pirólise (°C)	Temp. de Atom. (°C)
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (5µg)	600	2000
Pd (5 µg)	800	2100
Pd (5 µg) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (25 µg)	800	2100
Pd (5 µg) + Mg (3 µg) + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (25 µg)	700	2000
Pd (5 µg) + Mg (3 µg)	700	2000

Avaliando todas as possibilidades estudadas, os melhores resultados foram observados para a mistura de 5 µg de Pd + 3 µg de Mg. Ao encontrar as melhores condições de modificador e temperaturas de pirólise e atomização, o programa de aquecimento foi estabelecido como mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Programa de aquecimento otimizado para determinação simultânea de Cd e Pb em suspensões de sedimento

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Fluxo de Ar (L min ⁻¹)
Secagem 1	130	10	10	0,25
Secagem 2	200	5	5	0,25
Pirólise	600	10	20	0,25
Atomização	2000	0	5	0
Limpeza	2500	1	3	0,25

Temperatura de injeção: 30 °C; Velocidade de Injeção: 100%

Em seguida foram feitas as otimizações para o preparo da suspensão visando a determinação desses elementos no sedimento.

A concentração de HNO₃ foi estudada na faixa entre 0,1 – 1% v v⁻¹ em uma suspensão de sedimento marinho (MESS-1) 30 mg / 40 mL. A Figura 8(A) mostra o efeito da concentração de HNO₃ sobre os sinais de Cd e Pb da amostragem de suspensão. Como pode ser observado não ocorreu variação significativa nos sinais de absorvância de Cd e Pb ao longo das diferentes concentrações de HNO₃.

Figura 8. Efeito da concentração de HNO_3 nos sinais de absorvância de Cd e Pb na análise da suspensão (A) e do sobrenadante após centrifugação em (B)

Ao avaliar o sobrenadante obtido após submeter as suspensões à centrifugação (3000 rpm), por 15 min, verificou-se que no intervalo entre 0,1 – 0,5% (v v⁻¹) de HNO_3 houve extração de uma pequena fração de Cd e Pb para a solução, como é possível

observar na Figura 8(B). A partir de 0,60% ($v\ v^{-1}$) de HNO_3 a extração de Cd e Pb foi maior. Algumas possíveis explicações para este comportamento podem estar relacionadas com a troca iônica de Cd e Pb por H^+ nos sítios de interações iônicas, a possibilidade de dissolução de carbonatos destes dois elementos e a dissolução de complexos formados entre matéria orgânica e esses elementos. Mesmo em concentrações de HNO_3 mais elevadas, a extração de Cd e Pb não foi quantitativa, o que revela que existem outras formas de associação destes elementos com a matriz das partículas de sedimento, cuja presença de HNO_3 até 1,0% não foi capaz de dissociar. Tendo em vista esses resultados, para o preparo das suspensões, a concentração de HNO_3 escolhida foi a de 0,1% ($v\ v^{-1}$).

As concentrações de Triton® X-100 (0,01; 0,025; 0,5; 0,075 e 0,1% $m\ v^{-1}$) foram estudadas utilizando suspensão de sedimento marinho (MESS-1) 30 mg / 40 mL em 0,1% ($v\ v^{-1}$) de HNO_3 . Não foram observadas variações significativas nos sinais de absorvância de Cd e Pb para as diferentes concentrações de Triton® X-100 estudadas. Em vista desta resposta, foi adotada a concentração de 0,025% ($m\ v^{-1}$) de Triton® X-100 para melhorar a estabilidade da suspensão e evitar a aglutinação e consequente precipitação das partículas.

A razão massa de sedimento marinho (MESS-1) / volume de diluente foi estudada nos intervalos entre 5 – 40 mg e 30 – 50 mL. Valores inferiores de razão massa de amostra / volume de diluente apresentaram baixos sinais analíticos e valores superiores apresentaram alta instabilidade da suspensão, utilizando 0,1% ($v\ v^{-1}$) de HNO_3 + 0,025% ($m\ v^{-1}$) Triton® X-100 como diluente. Os critérios utilizados para encontrar a melhor razão entre a massa da amostra e o volume do diluente foram os sinais de absorvância obtidos bem como o desvio-padrão relativo entre triplicatas de

leituras. Esperava-se que os melhores resultados em termos de sinais analíticos e desvio-padrão relativo fossem obtidos para a maior razão massa / volume (40 mg / 30 mL). A expectativa da maior razão massa / volume apresentar melhor desempenho não se confirmou em termos de desvio-padrão relativo entre as triplicatas. É importante acrescentar que, nessa condição, a massa de amostra introduzida no tubo de grafite, considerando um volume de amostragem de 10 μ L, foi cerca de 13 μ g. Mesmo na condição de maior razão massa / volume para preparo da suspensão, o valor de massa amostrada é muito inferior ao que está especificado no certificado do material de referência (250 mg), como sendo a massa mínima para garantia do valor certificado, com incerteza de 95%.

Considerando os sinais de absorvância e os desvios-padrão entre triplicatas, o melhor desempenho foi obtido para a suspensão preparada na razão de 30 mg / 40 mL.

Nas melhores condições do método proposto, todas as suspensões foram preparadas em tubos de poliestireno de 50 mL, agitadas manualmente para, em seguida, retirar 1,0 mL com micropipeta e dispensar no copo do auto amostrador do SIMAAS. Porém, antes de cada amostragem de alíquotas para inserção no tubo de grafite, a suspensão foi agitada manualmente. Esse procedimento foi necessário devido a não estabilidade da suspensão, mesmo com a utilização da mistura HNO₃ e Triton[®] X-100.

Após a definição das condições, as características de desempenho do método foram avaliadas e estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14. Características de desempenho do método de análise de suspensão por SIMAAS para determinação simultânea de Cd e Pb

Parâmetro	Cd	Pb
Intervalo de Calibração ⁽¹⁾	0,5 – 4 µg L ⁻¹	5 – 40 µg L ⁻¹
Coeficiente Angular	0,00245 s pg ⁻¹	0,00134 s pg ⁻¹
Massa Característica	12 pg	25 pg
Limite de detecção (LD)	1,4 pg	12 pg
Limite de quantificação(LQ) ⁽²⁾	4,2 pg	36 pg
Frequência Analítica (n=3)	12 amostras/hora	
Vida útil do Tubo de Grafite	400 ciclos	
<hr/>		
(1)	Neste intervalo de calibração do coeficiente de correlação (R) foi maior que 0,999;	
(2)	LQ = 3*LD.	

O limite de detecção foi calculado considerando-se a variação obtida após 20 medidas consecutivas da solução de branco (0,1% v v⁻¹ de HNO₃ + 0.025% m v⁻¹ Triton[®] X-100) e considerando-se 3 vezes o desvio-padrão dessas medidas. Os valores em concentração foram obtidos a partir do coeficiente angular de uma curva analítica de calibração ($\text{LD} = 3 \sigma_{\text{bco}}/b$, onde: σ_{bco} = desvio-padrão do branco e b = coeficiente angular da curva de calibração).

O grande destaque do método é o caráter multielementar aplicado à determinação com amostragem suspensão, com frequência analítica de 12 amostras/hora, o que equivale a 72 leituras/hora (2 elementos, n=3 leituras).

Após otimizar todos os parâmetros foram feitas determinações dos elementos de interesse em alguns materiais de referência com a finalidade de verificar a exatidão do método, conforme apresentado na Tabela 15.

As análises dos MRC mostraram ótimas recuperações entre 95–105% para o Cd, com desvios menores do que 8%. Esses resultados podem ser considerados muito apropriados para um método de análise de suspensão, o qual está sujeito a problemas de ordem de homogeneidade e instabilidade da suspensão. O Pb apresentou valores de recuperação entre 79–103%. Os menores valores de recuperação apareceram nas amostras com menores concentrações de Pb (MESS-1 e BCSS-1), que intrinsecamente geram desvios-padrão maiores. No caso do MESS-1 e BCSS-1, as concentrações esperadas de Pb na suspensão, levando em consideração a razão 30 mg / 40 mL, seria de $25,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $17,02 \mu\text{g L}^{-1}$, próximo ao Limite de Quantificação estimado para o Pb.

O método foi aplicado para as determinações de Cd e Pb em 3 amostras, coletadas no vale do Rio Ribeira com moagem manual e moagem automática em moinho de almofariz e pistilo. As amostras analisadas em triplicatas foram P1 (Rio Ribeira, jusante da confluência do Ribeirão da Rocha, Adrianópolis – SP); P2 (Rio Ribeira, montante da Refinaria Plumbum SA, Ribeira – PR) e P3 (Rio Ribeira, montante da Refinaria Plumbum SA, Ribeira – PR). Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 15. Resultados das determinações de Cd e Pb nos materiais de referência certificados utilizados para a avaliação da exatidão do método

	MRC ⁽¹⁾	Concentração (mg kg ⁻¹ ± DP) (DPR%)	Valor Certificado (mg kg ⁻¹ ± DP)	Rec. %
Cd	MESS-1	0,62 ± 0,02 (3,7)	0,59 ± 0,10	105
	BCSS-1	0,26 ± 0,01 (8,1)	0,25 ± 0,04	104
	Bufallo River	3,33 ± 0,13 (4,0)	3,45 ± 0,22	96
	IEAEA 356	4,24 ± 0,17 (3,5)	4,47 (4,32 - 4,77)	95
Pb	MESS-1	27,0 ± 1,2 (4,4)	34,0 ± 6,1	79
	BCSS-1	18,4 ± 1,1 (5,8)	22,7 ± 3,4	81
	Bufallo River	145 ± 10 (6,8)	161 ± 17	90
	IEAEA 356	360 ± 12 (3,4)	347 (301 – 365)	103
<hr/>				
(1)	MRC = Material de Referência Certificado.			

Tabela 16. Resultado das análises de amostras de sedimento do Rio Ribeira moídas manualmente e automaticamente

Amostra	Elementos	Concentração	Concentração
		(mg kg ⁻¹ ± DP)	(mg kg ⁻¹ ± DP)
		(moagem manual)	(moagem automática)
P1	Cd	< LD ⁽¹⁾	< LD ⁽¹⁾
	Pb	41,3 ± 1,9	72,1 ± 1,4
P2	Cd	< LD ⁽¹⁾	< LD ⁽¹⁾
	Pb	< LD ⁽²⁾	23,3 ± 1,0
P3	Cd	< LD ⁽¹⁾	< LD ⁽¹⁾
	Pb	13,6 ± 1,1	36,6 ± 1,6
(1) $LD_{Cd} = 0,19 \text{ mg kg}^{-1}$;			
(2) $LD_{Pb} = 1,6 \text{ mg kg}^{-1}$.			

A primeira evidência de diferença de comportamento entre as amostras moídas manualmente e automaticamente foi na estabilidade da suspensão. No primeiro caso, mesmo agitando mui vigorosamente a suspensão no tubo onde a mesma foi preparada, ou mesmo no copo do auto amostrador, não foi possível garantir homogeneidade da porção amostrada. Mesmo assim, os desvios-padrão obtidos entre triplicatas de amostras foram inferiores a 2% para o Pb, único elemento determinado nessas amostras.

No caso das amostras moídas automaticamente, a suspensão foi mais estável em relação às amostras moídas manualmente, mas menos estáveis que os materiais de referência. Além disso, os valores de concentração de Pb em todas as amostras foram substancialmente superiores àqueles encontrados nas amostras com moagem manual. Esses resultados indicam que, a amostragem da suspensão preparada com material moído manualmente não foi representativa. Os baixos desvios-padrão observados (~2%) podem estar relacionados a amostragem apenas do Pb extraído para a solução e de pequenas partículas suspensas. Desta forma, recomenda-se moagem mais fina da amostra de sedimento para determinações desses elementos por SIMAAS com amostragem de suspensão.

Apesar de este método revelar muitas características interessantes, sua aplicação foi restrita à avaliação de Cd e Pb em algumas amostras coletadas. Porém, como o objetivo do trabalho foi a determinação de vários elementos em amostras de água e sedimento, optou-se por avaliar também as técnicas de ICP OES e ICP-MS.

4.3. Determinações dos elementos por ICP OES

A primeira característica de desempenho avaliada e otimizada foi a robustez do ICP OES com vista radial e axial. Entretanto, como o iCap 6300[®] possui espectrômetro do tipo Echelle, e o fator de correção ϵ precisou ser determinado para correção da razão na vista axial. O ϵ foi determinado após a escolha das condições de operação do instrumento. Para tanto, uma solução contendo 0,5% (v v⁻¹) de HNO₃ foi analisada pelo sistema já otimizado, bem como uma solução contendo 1 mg L⁻¹ de Mg em 0,5% (v v⁻¹)

de HNO_3 . Para as duas soluções foi determinada a razão $\text{Mg (II)} / \text{Mg (I)}$ e o ϵ foi calculado como segue: $(\text{Mg (II)} / \text{Mg (I)})_{\text{Mg 1 ppm}} / \text{Mg (II)} / \text{Mg (I)}_{\text{branco}}$.

onde: $\text{Mg(II)} / \text{Mg(I)}_{\text{Mg 1 ppm}}$ = razão obtida com uma solução de Mg 1 mg L^{-1} ; $\text{Mg(II)} / \text{Mg(I)}_{\text{Branco}}$ = razão obtida no Branco.

No caso deste trabalho o valor de ϵ foi de 1,437. Todos os valores de razão $\text{Mg(II)} / \text{Mg(I)}$ para a vista axial foram multiplicados por esse fator. Após determinado o valor de ϵ , foi avaliada a influência da potência aplicada na robustez do plasma, como mostrado na Figura 9.

Figura 9. Variação da razão $\text{Mg (II)} / \text{Mg (I)}$ em função da potência do plasma

Para os valores de potência avaliados, entre 750 a 1350 W, pode-se perceber uma relação direta com a razão $\text{Mg (II)} / \text{Mg (I)}$, ou seja, quanto maior a potência aplicada ao plasma, maior é a energia do sistema. Isso demonstra que a ionização do Mg e a excitação do íon Mg^+ é favorecida, como mostrado na Figura 13. Segundo Mermet e colaboradores (1995) uma razão acima de 10 indica que o plasma é robusto,

sendo assim, a potência de 1250 W foi adotada neste trabalho. Para valores de potência acima deste não foi observado ganho significativo na razão Mg (II) / Mg (I). Além disso, elevados valores de potência aceleram o processo de desgaste da tocha de quartzo para este instrumento.

A rotação da bomba peristáltica exerce grande influência na quantidade de amostra que é introduzida no nebulizador e também exerce um efeito significativo na eficiência de nebulização. Baixas rotações podem diminuir demais esta quantidade, deteriorando a sensibilidade do método, entretanto, rotações muito elevadas podem sobrecarregar o nebulizador e a quantidade de material que chega ao plasma, prejudicando a sensibilidade e depreciando a robustez do plasma. Para encontrar a melhor condição foram testadas rotação da bomba entre 20 – 70 rpm. Os resultados encontram-se apresentados na Figura 10.

Figura 10. Variação da razão Mg (II) / Mg (I) em função da rotação da bomba peristáltica

Não foram observadas grandes alterações na robustez do plasma para as rotações estudadas. O valor de 30 rpm foi escolhido, pois neste caso, a razão Mg (II) / Mg (I) foi superior a 10 e não foi necessário sobrecarregar o sistema de introdução de amostras.

O gás auxiliar é um dos principais responsáveis pela manutenção do plasma e também foi avaliado nesse estudo, com variações no intervalo entre 0,2 – 2,0 L min⁻¹. Não foram observadas variações significativas nesse intervalo investigado. Sendo assim, a condição 0,6 L min⁻¹ foi escolhida, onde a razão Mg (II) / Mg (I) foi maximizada como mostrado na Figura 11.

Figura 11. Variação da razão Mg (II) / Mg (I) em função da vazão do gás auxiliar

A vazão do gás “coolant” ou gás do plasma, responsável, principalmente, pela formação e isolamento térmico do plasma, evitando danos nas partes do instrumento,

foi estudada numa faixa entre 10 – 20 L min⁻¹. O valor escolhido foi de 12 L min⁻¹ o qual atingiu um valor satisfatório da razão Mg (II) / Mg (I), conforme Figura 12.

Figura 12. Variação da razão Mg (II) / Mg (I) em função da vazão do gás “coolant” ou gás do plasma

Por fim, a última variável otimizada foi a vazão do nebulizador num intervalo entre 0,2 – 0,7 L min⁻¹. Esta variável é de extrema importância para a robustez do sistema, pois ela regula a entrada de material no plasma além de determinar o seu tempo de residência. Baixas vazões de nebulização limitam a entrada de material, mas permitem um tempo maior de interação entre este e o plasma, facilitando os processos que culminam na emissão óptica. Entretanto, altos valores de nebulização melhoram o transporte da amostra, mas diminui o tempo de residência no plasma. Neste contexto, o melhor valor encontrado para a vazão de nebulização foi o de 0,5 L min⁻¹ que é o menor valor capaz de garantir o máximo de robustez, conforme mostrado no gráfico da Figura 13.

Figura 13. Variação da razão Mg (II) / Mg (I) em função da vazão do gás de nebulização

Após finalizar a otimização de todos os parâmetros que exercem influência na robustez e, consequentemente na sensibilidade do método, as condições do plasma foram definidas, como mostradas na Tabela 17.

Com as condições do plasma otimizadas, as demais características de desempenho (repetibilidade, estabilidade, seletividade, limite de detecção instrumental, limite de detecção e quantificação e frequência analítica) foram determinados.

Na Tabela 18 estão os valores obtidos para as características de desempenho do iCap 6300[®], após otimização.

Tabela 17. Condições ótimas de operação do ICP OES modelo iCap 6300®

Parâmetro	Valores Ótimos
Potência	1250 Watts
Rotação da Bomba Peristáltica	30 RPM
Vazão do Gás “Coolant”	12 L min ⁻¹
Vazão do Gás Auxiliar	0,6 L min ⁻¹
Vazão do Gás de Nebulização	0,5 L min ⁻¹

Tabela 18. Características de desempenho obtidas nas condições ótimas do ICP OES, modelo iCap 6300®

Características de Desempenho	Vista Axial	Vista Radial
Repetibilidade	0,54%	0,90%
Estabilidade	0,6%	0,3%
Robustez (Mg (II) /Mg (I))	11,26 ⁽¹⁾	11,87
Limite de Detecção (Ni 231,6 nm)	0,339 µg L ⁻¹	3,20 µg L ⁻¹
Faixa Espectral	166,2-847,0 nm	
Seletividade (Resolução)	7 pm	
Frequência Analítica (n=3)	19 amostras/hora	

(1) Valor da razão Mg II/Mg foi multiplicado pelo fator $\epsilon = 1,437$ para a vista axial.

Com as variáveis otimizadas o instrumento apresentou uma performance satisfatória para todas as características de desempenho avaliadas. Segundo os critérios recomendados por Mermet e colaboradores (1995), a repetibilidade foi boa (nota 3) para a vista axial e aceitável (nota 2) na vista radial. Já a estabilidade foi notável (nota 5) em ambos os casos bem como a robustez. Já a faixa espectral foi considerada como excelente (nota 4) bem como a seletividade. É preciso fazer algumas ressalvas sobre estes resultados, a primeira é que nem todos os parâmetros avaliados apresentam critérios segundo o trabalho de Mermet e colaboradores (1995), presentes na Tabela 19, outra é que houve significativo avanço entre 1995 até 2010, pelo menos, em termos de instrumentos de ICP OES. Embora os critérios propostos por Mermet e colaboradores (1995) sejam muito úteis, talvez eles possam supervalorizar os instrumentos atuais, de qualquer forma, o objetivo principal desta etapa do trabalho foi otimizar as condições do plasma, e para este fim, os critérios de robustez propostos por Mermet e colaboradores ainda são muito pertinentes.

Para efeito de comparação e avaliação dos parâmetros investigados nesse estudo, a Tabela 19, retirada do artigo Mermet e colaboradores (1995), reporta os critérios por eles sugeridos.

Tabela 19. Critérios de avaliação para ICP OES definidos por Mermet et al, 1995

Desempenho	Nota 5	Nota 4	Nota 3	Nota 2	Nota 1
Repetibilidade (%)	< 0,2	0,2–0,5	0,5–0,8	0,8–1,2	> 1,2
Estabilidade (%)	< 1	1–2	2–4	4–10	> 10
Robustez (Mg II/Mg I)	> 10	10-8	9-6	6-4	< 4
Faixa Espectral (nm)	120–770	165–770	165–450	19–450	-
Resolução (pm)	< 5	4–7	7–11	11–16	> 16

O limite de detecção para o conjunto de elementos de interesse desse trabalho (As, Cd, Cu, Pb e Zn) foi estimado da seguinte forma:

$$LD = \frac{3 \times BEC \times DPR}{100}$$

Onde: LD = Limite de Detecção; BEC = Background Equivalent Concentration; DPR = Desvio Padrão relativo

O BEC é definido como:

$$BEC = \frac{C_{rs}}{SBR}$$

Onde: C_{rs} = é a concentração do padrão utilizado para o cálculo, neste caso 1 mg L⁻¹;

SBR = signal background ratio, definido como:

$$SBR = \frac{(I_{pd} - I_b)}{I_b}$$

Onde: I_{pd} = é a intensidade do sinal do padrão, neste caso 1 mg L^{-1} ; I_b = é a intensidade do sinal do branco.

Depois de estimado o limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ) foi estimado como sendo 3 vezes o LD. Ambos os valores bem como o intervalo de calibração estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Estimativas de limites de detecção e quantificação instrumentais e faixa de calibração

Analito/ λ (nm)	Limite de Detecção LD ($\mu\text{g L}^{-1}$) ¹	Limite de Quantificação LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação (Análise de Sedimento) LQS (mg kg^{-1}) ⁽¹⁾	Faixa de Calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$) R > 0,999
As (I) ⁽²⁾ 189,0	3,1	9,3	0,93	5 – 1000
Cd (II) ⁽³⁾ 226,5	0,01	0,03	0,003	5 – 1000
Cu (I) ⁽²⁾ 327,4	1,4	4,2	0,42	5 – 1000
Pb (I) ⁽²⁾ 217,0	4,0	12,0	1,2	5 – 1000
Zn (I) ⁽²⁾ 213,8	0,082	0,24	0,024	5 – 1000

(1) Limite de detecção levando em consideração do fator de diluição de cerca de 100 vezes durante o processo de preparo de amostras de sedimentos;

(2) (I) Linha de emissão atômica;

(3) (II) Linha de emissão iônica – primeira ionização.

As soluções do material de referência certificado (BCSS-1), digeridas segundo o método USEPA 3052 adaptado, foram analisadas para as determinações dos elementos pelo ICP OES, de acordo com os parâmetros otimizados. Os resultados das determinações em triplicatas das amostras estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Valores de recuperações do Material BCSS-1 obtidos pela determinação em ICP OES

Analito/ λ (nm)	MRC – BCSS-1	MRC – BCSS-1	Rec. (%)
	Valor Encontrado	Valor Certificado	
	(mg kg ⁻¹ ± DP)	(mg kg ⁻¹ ± DP)	
As (I) 189,0	10,20±0,05	11,1±1,4	92
Cd (II) 226,5	0,740±0,020	0,25±0,04	294
Cu (I) 327,3	15,30±0,05	18,5±2,7	83
Pb (I) 216,9	20,90±0,02	22,7±3,4	92
Zn (I) 213,8	84,0±0,2	119±12	71

Para a maioria dos elementos as recuperações foram plenamente satisfatórias (As = 92,3%; Cu = 83% e Pb 92%) e no caso do Zn a recuperação de 71% pode ser considerada como satisfatória. Entretanto, para o Cd a recuperação de 294% foi inaceitável, porém, consistentemente reproduzível para as três determinações. Em primeiro lugar o nível de concentração de Cd no MRC empregado é muito baixo (0,25

mg kg⁻¹), mas 100 vezes acima do LQ estimado, de 0,003 mg kg⁻¹. É importante destacar que o LQ é uma estimativa obtida em solução aquosa do analito, que pode, como neste caso, não ser reproduzível ao analisar as amostras. Mesmo tendo em vista esta situação, o resultado superestimado de Cd ainda não é explicado. Ao investigar o comprimento de onda (226,50 nm) utilizado para a determinação de Cd, o software (iTeva[®]) do próprio instrumento iCap 6300[®] indica a possibilidade de interferência de uma linha do Fe, também em 226,50 nm, de maneira que uma solução contendo 200 mg L⁻¹ de Fe pode produzir uma “concentração aparente” de Cd de cerca de 50 µg L⁻¹. Segundo o relatório da NRCC (National Research Council Canada), no BCSS-1 há cerca de 4,7% (m m⁻¹) de Fe₂O₃ o que pode representar cerca de 32900 mg kg⁻¹. Sendo assim, a interferência espectral de Fe pode ser a causa do resultado superestimado do Cd. O instrumento iCap 6300[®] apresenta outros comprimento de onda para o Cd, mas todos eles com sensibilidades, significativamente, inferiores, o que impediria a determinação de baixas concentrações de Cd nas amostras de sedimento deste estudo, cujos valores são inferiores ao encontrado no BCSS-1, como já demonstrado nas determinações por SIMAA.

Embora a técnica de ICP OES tenha apresentando uma limitação quanto à determinação de Cd, ela foi de fundamental importância para a adaptação do método USEPA 3052 e pode ser aplicada, satisfatoriamente, para a determinação de As, Cu, Pb e Zn.

4.4. Determinações dos elementos por ICP-MS

Para a aplicação segura da técnica de ICP-MS com finalidades de determinações quantitativas o protocolo de otimização/verificação proposto pelo fabricante foi executado. Segundo esse protocolo, após a ignição do plasma, o instrumento deve permanecer por 20 min para o “*warm up*” do plasma e, logo em seguida, uma solução contendo $1\mu\text{g L}^{-1}$ de Li, Y, Tl e Ce é aspirada para o instrumento iniciar as otimizações de posição da tocha, da potência do plasma e vazão de nebulização, com o objetivo de alcançar os critérios de aceitação. Na Tabela 22 estão mostrados os resultados obtidos.

Todos os critérios de aceitação foram alcançados mostrando que o instrumento apresentava condições adequadas de operação. Estes parâmetros são importantes para garantir que o plasma será capaz de gerar íons monoatômicos dos analitos de interesse com a maior eficiência possível

Tabela 22. Parâmetros de avaliação do ICP-MS 7700x[®] obtidos após otimização/avaliação do instrumento

Parâmetro	Significado	Valor Obtido
Sinal 1 µg L ⁻¹ ⁷ Li ⁺	Sensibilidade Massas Baixas	5.048
Sinal 1 µg L ⁻¹ ⁸⁹ Y ⁺	Sensibilidade Massas Médias	23.229
Sinal 1 µg L ⁻¹ ²⁰⁵ Tl ⁺	Sensibilidade Massas Altas	14.462
Razão ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ (156/140)	Espécies Poliatômicas	0,64%
Razão ¹⁴⁰ Ce ⁺⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ (70/140)	Dupla Ionização	1,06%
	Massas Baixas < 20 cps	5,30
Sinal de Fundo	Massas Médias < 20 cps	5,60
	Massas Altas < 30 cps	18,75

Ao otimizar a potência, o fluxo de nebulização e a distância do plasma em relação ao orifício do cone de amostragem, espera-se obter a maior eficiência possível para a primeira ionização de todos os elementos, do ⁷Li ao ²³⁹U. Entretanto, as condições do plasma podem gerar interferências espectrais tais como espécies poliatômicas ionizadas, que podem superestimar resultados dos analitos (e.g. de ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ sobre ⁷⁵As⁺), ou espécies duplamente carregadas tais como ¹⁴⁰Ce⁺⁺ que pode superestimar o resultado do isótopo ⁷⁰Zn⁺. O primeiro passo para evitar este tipo de interferência é otimizar o plasma a fim de minimizar a formação de espécies

poliatômicas e/ou duplamente carregadas. Neste sentido, é mandatório controlar as razões $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+ / ^{140}\text{Ce}^+$ e $^{140}\text{Ce}^{++} / ^{140}\text{Ce}^+$, utilizado também para ajustes das condições do plasma. Os parâmetros de avaliação apresentadas na Tabela 22 foram obtidos utilizando as condições instrumentais descritas na Tabela 23. Estas condições serão adotadas para todas as análises por ICP-MS com exceção das análises de especiação que serão discutidas a frente.

O gás de diluição é um fluxo de argônio adicionado entre a câmara de nebulização e a tocha, cujo objetivo é aumentar a robustez do sistema, pois esta diluição do aerossol facilita os processos responsáveis pela formação de íons monovalentes e monoatômicos no plasma. Esta é uma tecnologia denominada, pelo fabricante, como HMI[®] (High Matriz Introduction), que permite o ICP-MS tolerar até 2% m v⁻¹ de sólidos dissolvidos. Em algumas soluções analisadas neste trabalho, a quantidade de sólidos dissolvidos chegou até a 1,5% m v⁻¹ na solução analisada.

O próximo passo foi selecionar as demais condições para análise das amostras. O software ICP-MS Mass Hunter[®], que controla o ICP-MS 7700x[®], possui uma série de modelos de métodos para algumas aplicações, dentre elas, existe uma aplicação denominada EPA 6020 para amostras ambientais, tais como água e extratos de sedimentos e solos, que atende ao objetivo deste trabalho. Neste modelo de método (USEPA 6020) várias condições são pré-estabelecidas tais como os isótopos selecionados, o número de leituras para a integração por isótopos, o tempo de integração por isótopo, o número de replicatas, varreduras/replicatas, condições de operação da ORS^{3®} (Sistema de Reação Octopolar de 3ª geração) para remoção de interferentes de íons poliatômicos, além das condições do plasma (já apresentadas na Tabela 23 abaixo).

Tabela 23. Condições otimizadas de operação do ICP-MS 7700x®

Parâmetro	Condição Otimizada
Fluxo de Gás do Plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo do Gás Auxiliar	0,9 L min ⁻¹
Fluxo do Gás de Nebulização	0,36 L min ⁻¹
Velocidade da Bomba Peristáltica	0,1 rps
Potência	1600 Watts
Distância entre a Tocha e o Cone de Amostragem (Eixo Z)	10 mm
Temperatura da Câmara de Nebulização	2 °C
Gás de Diluição (Argônio)	0,61 L min ⁻¹

Neste trabalho, as condições iniciais do modelo de método proposto pelo software do instrumento foram otimizadas para alcançar o desempenho desejado. As melhores condições estão apresentadas na Tabela 24.

Devido às flutuações instrumentais inerentes das determinações por ICP-MS, o Pd foi utilizado como padrão interno, o qual foi adicionado *on line* na concentração de 250 µg L⁻¹. Esse elemento foi detectado no Modo He com 0,30 s e no modo HEHe com 0,81 s.

Os parâmetros de leitura (replicatas, varreduras/replicatas, pontos por pico de massa e tempo de integração) foram selecionados no sentido de diminuir o desvio-

padrão relativo, mas sem prolongar demais o tempo total das análises. Os isótopos foram escolhidos de acordo com a sua abundância relativa, exceção feita ao As, e também, levando em conta sua recuperação na análise do MRC. A seleção dos modos de operação da ORS^{3®} levou em conta a recuperação do material de referência além dos desvios-padrão. A aplicação da ORS^{3®} foi fundamental, pois quase todos os isótopos apresentam algum potencial interferente que poderia alterar o resultado da análise. Na Tabela 25 encontram-se algumas espécies poliatômicas que são potenciais interferentes dos isótopos monitorados, gerados pelos constituintes da matriz das amostras.

Tabela 24. Condições de operação do ICP-MS 7700x[®] baseadas no USEPA 6020

Replicatas		3	
Varreduras/Replicatas		150	
Pontos por pico de Massa		3	
Frequência Analítica		15 amostras/hora	
Elemento	Isótopo (u.m.a)	Tempo de Integração (s)	Modo de Operação da Célula
As	75	0,81	HEHe
Cd	114	0,81	HEHe
Cr	52	0,81	HEHe
Cu	65	0,81	HEHe
Ni	60	0,81	HEHe
Pb	206	0,30	He
Pd	105	0,30 e 0,81	He e HEHe
Zn	66	0,30	He

Tabela 25. Relação das espécies poliatômicas que são potenciais interferentes nas massas monitoradas (AGILENT, 2012)

Elemento	Isótopo (u.m.a)	Interferente Poliatômico
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$, $^{58}\text{Fe}^{17}\text{O}$
Cd	114	$^{78}\text{Kr}^{36}\text{Ar}$, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$
Cr	52	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}$, $^{51}\text{V}^1\text{H}$
Cu	65	$^{30}\text{Si}^{35}\text{Cl}$, $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{64}\text{Zn}^1\text{H}$
Ni	60	$^{20}\text{Ne}^{40}\text{Ar}$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$, $^{59}\text{Co}^1\text{H}$
Pb	206	$^{190}\text{Os}^{16}\text{O}$, $^{205}\text{Tl}^1\text{H}$
Pd	105	$^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}$, $^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$
Zn	66	$^{29}\text{Si}^{37}\text{Cl}$, $^{65}\text{Cu}^1\text{H}$, $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$

O modo de operação da ORS^{3®} para minimizar as interferências foi baseado na discriminação de energia cinética (Kinetic Energy Discrimination - KED). A efetividade do KED depende da diferença do raio entre o íon monoatômico e seu isóbaro poliatômico (BECKER, 2007), conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14. Exemplo de comparação do raio iônico entre isóbaros mono e poliatômicos nas razões m/z 75 e 51. Cortesia Agilent Technologies

Partindo do princípio de que todos os íons gerados no plasma possuem a mesma energia cinética, quando o feixe de íons contendo isóbaros mono e poliatômicos é introduzido num sistema pressurizado com He, no caso do instrumento utilizado neste trabalho a ORS^{3®}, espera-se que os íons com maior raio sofram mais colisões, perdendo sua energia cinética, que neste caso se traduz em perda de velocidade ao comparar dois isóbaros (BECKER, 2007), como mostrado na Figura 15.

Figura 15. Percurso de íons isóbaros mono e poliatômicos na ORS^{3®} pressurizada com He. Cortesia Agilent Technologies

Após estabelecer a diferença de energia cinética entre isóbaros mono e poliatômicos na ORS^{3®} estes dois grupos de íons podem ser separados aplicando uma diferença de potencial positiva, denominada como Energia de Discriminação, entre a saída da célula e a entrada do quadrupolo analítico (BECKER, 2007), conforme mostrado na Figura 16.

Figura 16. Aplicação da diferença de potencial (Energia de Discriminação) entre a saída da ORS^{3®} e a entrada do quadrupolo analítico. Cortesia Agilent Technologies

Entre os analitos existem dois modos de operação da célula, sendo um deles denominado He e outra HEHe, em ambos os casos é aplicado a KED. A diferença básica é que no modo He (Helium mode, denominado pelo fabricante) a vazão de He é de 5 mL min⁻¹ e a energia de discriminação é de 5 V, já no caso do modo HEHe (High Energy Helium mode, denominado pelo fabricante), a vazão de He é de 10 mL min⁻¹ e a energia de discriminação é de 7 V. O modo HEHe se faz necessário quanto a interferência isobárica é muito severa em termos da concentração do interferente em relação ao analito (e.g. ⁴⁰Ar³⁵Cl⁺ sobre o ⁷⁵As⁺) e/ou quando a diferença dos raios é menos significativa entre o íon monoatômico e seu isóbaro poliatômico (isóbaros baseados em hidretos – XH⁺).

Para todos os analitos foram avaliados ao menos os 3 isótopos mais abundantes, quando aplicável, e em 3 condições de operação da ORS^{3®}, sendo elas o modo sem gás, o modo He e o modo HEHe. É evidente que as justificativas apresentadas para as escolhas das condições de operação do instrumento para cada elemento são válidas, mas aspectos práticos relevantes como tempo de análise, precisão e exatidão (em relação ao MRC) são igualmente importantes. Neste sentido, a ORS^{3®} pressurizada foi empregada para todos os isótopos, mesmo àqueles cujas interferências isobáricas não são muito severas, tais como ²⁰⁶Pb e ¹¹⁴Cd. A aplicação do He em todos os isótopos isenta o método da necessidade de etapas de purga e esvaziamento da ORS^{3®}, sendo esta, pressurizada todo o tempo com o gás de colisão, diminuindo o tempo total de análise.

A escolha dos isótopos também levou em consideração as recuperações da análise do MRC. Os resultados dos digeridos do MRC (Tabela 26), obtidos pelo método EPA 3052 da amostra BCSS-1 (seção 3.2.6), apresentaram boas recuperações e baixos desvios-padrão, corroborando a escolha das melhores condições para as análises.

As recuperações variaram entre 81% e 103% do valor certificado e os desvios-padrão, entre triplicatas de amostra, não ultrapassaram 5%. Estes resultados foram tidos como satisfatórios para análise de digeridos de sedimentos obtidos pelo método EPA 3052 adaptado, conforme já mostrado anteriormente. É preciso lembrar a importância da aplicação da ORS^{3®} pressurizada com He para melhora da exatidão do método, uma vez que no caso do As, por exemplo, o valor obtido pelo isótopo ⁷⁵As no MCR BCSS-1 com a célula operando sem gás foi de $23,4 \pm 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, o que representaria uma recuperação de 207%, muito acima da recuperação obtida com a célula operando com gás, apresentada na Tabela 26.

Tabela 26. Desempenho dos elementos estudados em termos de Recuperação do Material de Referência Certificado de Sedimento

Analito	MRC – BCSS-1	MRC – BCSS-1	Recuperação (%)
	Valor Encontrado (mg kg ⁻¹ ± DP)	Valor Certificado (mg kg ⁻¹ ± DP)	
⁷⁵ As	11,40±0,09	11,±1,	102
¹¹⁴ Cd	0,260±0,005	0,25±0,04	103
⁵² Cr	99±2	123±14	81
⁶⁵ Cu	18,40±0,06	18,5±2,7	98
⁶⁰ Ni	52,3±0,6	55,3±3,6	95
²⁰⁶ Pb	23,00±0,30	22,7±3,4	101
⁶⁶ Zn	102±2	119±12	86

É importante destacar que, em comparação com a determinação por ICP OES, as recuperações foram muito melhores, particularmente, para Cd e Zn, reforçando a hipótese de que as determinações desses elementos, por ICP OES, sofreram interferências durante a análise, mostrando que não ocorreram problemas durante o preparo da amostra.

Considerando as baixas concentrações dos elementos de interesse esperadas nas amostras de águas da bacia do Rio Ribeira bem como das águas intersticiais,

extraídas de cada amostra de sedimento, o ICP-MS torna-se um técnica de grande importância para estas aplicações. Para avaliar o desempenho do método frente a estas amostras foi feita a adição de analito na água do ponto de coleta P1, em triplicata e em 3 níveis de concentração. Na Tabela 27 são apresentados os valores de recuperação obtidos para diferentes concentrações adicionadas.

Tabela 27. Valores de recuperações das adições de analito em 3 níveis diferentes na amostra de água do ponto 1 (P1) obtidos pela determinação no ICP-MS 7700x[®]

Analito	Recuperação (%)	Recuperação (%)	Recuperação (%)
	(Adição 10 µg L ⁻¹)	(Adição 50 µg L ⁻¹)	(Adição 100 µg L ⁻¹)
⁷⁵ As	102	106	107
¹¹⁴ Cd	118	108	107
⁵² Cr	107	104	104
⁶⁵ Cu	110	106	106
⁶⁰ Ni	106	100	100
²⁰⁶ Pb	112	103	102
⁶⁶ Zn	81	98	102

Foi realizada também a avaliação da exatidão da análise dos extratos das EFU (extrações em fração única) que não contou com o balanço de massas como no caso dos PES (protocolos de extração sequenciais. Neste sentido foi feita a adição de 10 µg L⁻¹ dos anaitos nas provas em branco de cada um dos 3 extratores (0,01 mol L⁻¹ CaCl₂;

0,43 mol L⁻¹ CH₃COOH; 0,05 mol L⁻¹ de EDTANa) em triplicata. Na Tabela 28 são apresentados os valores de recuperação obtidos para os diferentes extratos.

Tabela 28. Valores de recuperações da adição de 10 µg L⁻¹ de analito em 3 diferentes extratos - 0,01 mol L⁻¹ CaCl₂ (Ext. 1), 0,43 mol L⁻¹ CH₃COOH (Ext. 2) e 0,05 mol L⁻¹ de EDTANa (Ext. 3)- obtidos pela determinação no ICP-MS 7700x[®]

Analito	Recuperação (%)	Recuperação (%)	Recuperação (%)
	Ext. 1	Ext. 2	Ext. 3
⁷⁵ As	100	114	100
¹¹⁴ Cd	96	95	96
⁵² Cr	94	80	97
⁶⁵ Cu	93	89	95
⁶⁰ Ni	99	93	96
²⁰⁶ Pb	81	93	97
⁶⁶ Zn	92	133	89

Em vista do propósito das EFU, os valores de recuperações foram plenamente satisfatórios para esta aplicação.

Após a seleção e avaliação do desempenho do método frente a um material de referência de sedimento e ao teste de adição de analito, foram estimados os limites de

detecção (LD), de quantificação para água (LQA) e de quantificação para o sedimento (LQS), fazendo-se 10 leituras do branco da curva de calibração para a determinação do desvio-padrão (σ), sendo o $LD = 3\sigma_{\text{branco}}/b$ e o $LQA = 9\sigma_{\text{branco}}/b$ (onde: σ_{branco} = desvio-padrão do branco e b = coeficiente angular da curva de calibração). No caso do LQS foi tomado o valor de LQA e aplicado um fator de diluição imposto pelo preparo das amostras de sedimento (neste caso de 100 vezes). A Tabela 29 mostra os resultados obtidos para os limites de detecção e quantificação.

A técnica de ICP-MS permitiu alcançar baixos limites de detecção e quantificação. Todos os valores de LQA e LQS obtidos com o ICP-MS satisfazem as demandas deste trabalho. Além dos limites de detecção e quantificação, outra importante característica avaliada foi a linearidade da calibração num intervalo compreendido em cerca de 5 ordens de magnitude (exceção feita ao Zn e ao Cu), cujos coeficientes de correlação foram superiores a 0,999, com desvios-padrão relativos entre as leituras ($n=3$), inferiores a 5%. Em termos instrumentais, a maioria dos instrumentos de ICP-MS atuais possui detectores de duplo estágio (pulsado e analógico), que garantem cerca de 9 ordens de magnitude de linearidade, 4 acima do intervalo de calibração empregado neste trabalho. Essa é uma característica importante do equipamento utilizado nesse trabalho, devido a grande variação de concentrações dos elementos esperada para as amostras de sedimento.

Tabela 29. Limites de detecção (LD), de quantificação para água (LQA), de quantificação para o sedimento (LQS) e intervalo de calibração (IC) dos métodos

Isótopo	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQS (mg kg^{-1}) ⁽¹⁾	IC ⁽¹⁾ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
⁵² Cr	0,024	0,072	0,0072	0,1 - 1000
⁶⁰ Ni	0,0055	0,016	0,0016	0,1 – 1000
⁶⁵ Cu	0,0078	0,023	0,0023	1 – 1000
⁶⁶ Zn	0,34	1,02	0,102	5 – 1000
⁷⁵ As	0,0016	0,0048	0,00048	0,1 – 1000
¹¹⁴ Cd	0,0013	0,04	0,004	0,1 - 1000
²⁰⁶ Pb	0,03	0,09	0,009	0,1 – 1000

(1) $R > 0,999$.

Outra capacidade da técnica de ICP-MS que foi intensamente aplicada neste trabalho foi a análise semiquantitativa, aplicadas nas determinações de outros elementos (Al, Fe, Mg, Mn e Si), constituintes da matriz do sedimento, presentes nas soluções resultantes das extrações sequenciais. Os espectros de massas obtidos pelo ICP-MS são simples e muito reproduzíveis, além disso, devido ao conhecimento da sensibilidade dos isótopos (dependente principalmente da abundância, sinal de fundo, potencial de ionização) é possível atribuir uma proporcionalidade entre os diversos isótopos entre 7 e 238 u.m.a., sendo possível a determinação semiquantitativa dos elementos presentes na amostra, mesmo sem executar a calibração externa para todos

os elementos. Nas determinações semiquantitativas as incertezas são da ordem de 30%.

Devido aos baixos limites de detecção e quantificação, controle de interferências isobáricas através da adoção da ORS^{3®}, ampla faixa de calibração e capacidade de determinações semiquantitativas de elementos presentes na matriz do sedimento, a técnica de ICP-MS foi aplicada para as análises das amostras de água, sedimento bem como durante os protocolos de extração e como detector no método de análise de especiação.

4.5. *Análise de Especiação de As*

Devido a reconhecida capacidade do As em formar diferentes espécies químicas, com diferentes comportamentos, foi feita a análise de especiação desse elemento na água intersticial do sedimento P5 e nos extratos obtidos com EDTA dessa mesma amostra.

A análise de especiação de As foi aplicada como uma ferramenta complementar às análises de água intersticial, sua contribuição maior não foi na quantificação com grande exatidão das espécies de As, mas sim na capacidade de mostrar a distribuição de algumas espécies de As nas amostras por este método analisadas.

Apesar da configuração do ICP-MS 7700x[®], empregada para a determinação total ser a mesma para a análise de especiação, algumas condições de operação foram alteradas, conforme mostrado na Tabela 30.

Tabela 30. Condições otimizadas de operação do ICP-MS 7700x[®] para análise de especiação de As

Parâmetro	Condição Otimizada
Fluxo de Gás do Plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo do Gás Auxiliar	0,9 L min ⁻¹
Fluxo do Gás de Nebulização	1,15 L min ⁻¹
Velocidade da Bomba Peristáltica	0,1 rps
Potência	1600 Watts
Distância entre a Tocha e o Cone de Amostragem (Eixo Z)	8 mm
Temperatura da Câmara de Nebulização	2 °C
Gás de Diluição (Argônio)	0
Célula	Sem Gás
Isótopo de As	75

As condições foram escolhidas visando melhorar o desempenho do instrumento em termos de sensibilidade para o As. Como as amostras submetidas à análise de especiação não tinham concentrações elevadas de Cl⁻, devido ao processo de separação cromatográfica, ORS^{3®} não foi pressurizada com He, operando no modo sem gás. Os parâmetros de avaliação obtidos para o instrumento, após otimização das condições visando o acoplamento HPLC-ICP-MS, estão relacionados na Tabela 31.

Tabela 31. Parâmetros de Avaliação do ICP-MS 7700x[®] obtidos após otimização/avaliação do instrumento

Parâmetro	Significado	Valor Obtido
Sinal 1 µg L ⁻¹ ⁷ Li ⁺	Sensibilidade Massas Baixas	8.038
Sinal 1 µg L ⁻¹ ⁸⁹ Y ⁺	Sensibilidade Massas Médias	26.191
Sinal 1 µg L ⁻¹ ²⁰⁵ Tl ⁺	Sensibilidade Massas Altas	18.823
Razão ¹⁴⁰ Ce ¹⁶ O ⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ (156/140)	Espécies Poliatômicas	1,06%
Razão ¹⁴⁰ Ce ⁺⁺ / ¹⁴⁰ Ce ⁺ (70/140)	Dupla Ionização	1,81%
Sinal de Fundo	Massas Baixas < 20 cps	3,45
	Massas Médias < 20 cps	3,95
	Massas Altas < 30 cps	11,9

Para aplicação do ICP-MS 7700x[®] em análise de especiação não se faz necessário um plasma operando em condições mais robustas que o usual, o gás de diluição (HMI) não foi empregado, sendo assim, houve um significativo aumento da razão ¹⁴⁰Ce¹⁶O⁺/¹⁴⁰Ce⁺ e mesmo da razão ¹⁴⁰Ce⁺⁺/¹⁴⁰Ce⁺, entretanto os valores obtidos em ambos os casos estão totalmente dentro da aceitação de 1,5% e 3%, respectivamente. Por outro lado, observou-se um ganho de sensibilidade para todas as massas avaliadas, monitorando os sinais do ⁷Li, ⁸⁹Y e ²⁰⁵Tl (Tabela 31). Em suma, apesar de pequena perda de robustez, em relação à condição aplicada para

determinação total, observou-se um significativo ganho de sensibilidade e o instrumento apresentou condições plenamente satisfatórias para a realização da análise de especiação de As.

As condições de operação do cromatógrafo foram seguidas conforme o HandBook de especiação de As (AGILENT TECHNOLOGIES, 2010). Todas as leituras foram feitas em simplicata e a vazão da fase móvel foi de 1 mL min^{-1} e a saída da coluna foi acoplada num conector ligado diretamente ao nebulizador do ICP-MS, conforme descrito no item 3.2.8.4..

A calibração para as 4 espécies de arsênio, As(III), As(V), MMAA, DMAA, foi feita com um branco, cuja composição era a mesma da fase móvel, e 3 níveis de concentração de 1, 5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$. A Figura 17 mostra os cromatogramas do branco e das 3 soluções com utilizadas para calibração.

Figura 17. Cromatogramas correspondentes aos pontos da curva analítica de As(III), DMAA, MMAA e As(V)

A partir da curva de calibração algumas características de desempenho deste método foram avaliadas como mostrado na Tabela 32. Os Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) foram calculados levando em conta a relação Sinal / Ruído do ponto de menor concentração, no caso $1 \mu\text{g As L}^{-1}$ de cada uma das espécies de As, com base nas definições de LQ e LD propostas por Snyder e colaboradores (1997).

Tabela 32. Dados da curva analítica do método e estimativas de LD e LQ para análise de especiação de As

Espécie de As		As(III)	DMAA	MMAA	As(V)
Inclinação da Curva (CPS/ $\mu\text{g As L}^{-1}$)		39343	50982	41661	57993
R (Coeficiente de Correlação)		0,9991	0,9992	0,9996	0,9999
BEC ⁽¹⁾ (ICP-MS) ($\mu\text{g As L}^{-1}$)		0,08701	0,208	0,06498	0,1024
Tempo de Retenção (s)		116,82	155,11	198,82	351,10
Ruído Médio de 7445 CPS ao longo da corrida do Branco (n = 4)		0,2 $\mu\text{g As L}^{-1}$	0,15 $\mu\text{g As L}^{-1}$	0,2 $\mu\text{g As L}^{-1}$	0,1 $\mu\text{g As L}^{-1}$
Sinal/Ruído (S/R) (HPLC- ICP-MS)	1 $\mu\text{g As L}^{-1}$	6,83	8,13	5,32	4,34
	5 $\mu\text{g As L}^{-1}$	37,69	42,04	29,16	24,40
	10 $\mu\text{g As L}^{-1}$	43,50	49,80	33,40	27,32
LD (S/R = 3)		0,45 $\mu\text{g As L}^{-1}$	0,4 $\mu\text{g As L}^{-1}$	0,6 $\mu\text{g As L}^{-1}$	0,7 $\mu\text{g As L}^{-1}$
LQ (S/R = 10)		1,5 $\mu\text{g As L}^{-1}$	1,2 $\mu\text{g As L}^{-1}$	1,9 $\mu\text{g As L}^{-1}$	2,3 $\mu\text{g As L}^{-1}$

(1) BEC = Background Equivalent Concentration, Concentração Equivalente ao Ruído do ICP-MS.

4.6. *Análise das amostras de água da coluna d'água*

Sendo a Bacia do Rio Ribeira de Iguape enquadrada como de Classe 1 Especial (Águas de Preservação), suas águas devem apresentar concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn abaixo dos Valores Máximos Permitidos (VMP) pela Resolução CONAMA 357/2005. A Tabela 33 apresenta os VMP dos elementos estudados em águas de Classe 1 bem como os resultados das concentrações das amostras de água coletadas na Bacia do Rio Ribeira de Iguape.

Tabela 33. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn solúveis das amostras de água da coluna d'água da Bacia do Rio Ribeira de Iguape obtidos na determinação por ICP-MS, onde $n = 3$

	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
VMP ⁽¹⁾	10	1	50	9	25	10	180
Classe 1							
Amostra P1	0,11±0,02	<LQA ⁽²⁾	0,31±0,02	0,60±0,03	0,42±0,01	0,520±0,002	12,1±0,2
Amostra P2	0,150±0,004	<LQA ⁽²⁾	0,42±0,02	0,63±0,02	0,51±0,02	0,46±0,01	14,3±0,3
Amostra P3	0,22±0,02	<LQA ⁽²⁾	0,64±0,02	1,97±0,03	1,73±0,02	0,70±0,02	44,8±0,3
Amostra P4	0,10±0,02	<LQA ⁽²⁾	0,26±0,01	0,17±0,03	0,23±0,02	0,31±0,01	14,8±0,3
Amostra P5	0,44±0,02	<LQA ⁽²⁾	0,54±0,01	0,98±0,03	0,85±0,01	1,3±0,01	23,51±0,03
Amostra P6	0,22±0,03	<LQA ⁽²⁾	0,70±0,02	1,62±0,04	1,91±0,04	1,09±0,06	41,2±0,2
Amostra P7	0,23±0,02	<LQA ⁽²⁾	0,800±0,002	1,01±0,04	0,83±0,02	1,77±0,03	16,9±0,3
Amostra P8	0,24±0,02	<LQA ⁽²⁾	1,63±0,02	0,83±0,01	1,17±0,02	2,02±0,01	22,5±0,3

(1) Valores Máximos Permitidos para Águas de Classe 1 pela Resolução CONAMA 357/2005;

(2) LQA = $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Água para Cd.

No que se refere às concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn solúveis todas as amostras de água coletadas se adequam aos critérios da Classe 1. Como já reportado (LOPES JR., 2007; EYSINK et al., 2000), as condições de pH e OD das amostras da coluna d'água não favorecem a estabilização dos íons dos elementos estudados.

4.7. *Análise das amostras de sedimento*

O sedimento tem um papel fundamental no equilíbrio de sistemas aquáticos naturais, dentre eles, está a sua capacidade de reter contaminantes que poderiam estar na coluna d'água, mas em determinadas circunstâncias, tais como fortes chuvas, manejo do corpo hídrico, construção de pontes, dragagem, entre outras, os contaminantes retidos no leito de sedimento podem ser remobilizados para a coluna d'água. Por esta razão, somente a avaliação da concentração de contaminantes, tais como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn solúves, na água do rio não reflete de forma realista a qualidade do corpo d'água e nem o isenta do risco de contaminação por estes elementos. Dessa forma, neste trabalho o sedimento foi estudado tanto em termos da concentração total, da composição da água intersticial, como do seu comportamento frente a diferentes extratores, com o intuito de avaliar a mobilidade dos elementos de interesse.

Tomando um corpo hídrico como um complexo ecossistema, os parâmetros de qualidade do sedimento, adotados pela CETESB, levam em consideração a proteção da vida aquática. Neste sentido, para um determinado elemento contaminante, existem dois níveis de concentração que definem a qualidade do sedimento, são eles: o Nível

Limite de Efeito (*Threshold Effects Level* – TEL), abaixo do qual não há efeito adverso à biota; e o Nível Provável de Efeito (*Probable Effects Level* – PEL), acima do qual há grande probabilidade de efeito adverso à biota. A partir do TEL e do PEL são definidos 5 níveis de qualidade do sedimento, como mostrado no esquema da Figura 18.

Figura 18. Cinco níveis de qualidade de sedimento definidas a partir do TEL e do PEL (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012)

Na Tabela 34 são apresentados os valores de TEL e PEL adotados pela CETESB e os intervalos de concentração dos elementos investigados neste estudo bem como os respectivos níveis de qualidades.

Na Tabela 35 estão relacionadas as concentrações dos elementos de interesse determinadas nas amostras de sedimento por ICP-MS. Todas as amostras de sedimento foram completamente dissolvidas, utilizando o método USEPA 3052 adaptado para as determinações totais de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Os resultados apresentados na tabela foram comparados com os intervalos de concentração que definem as classificações de qualidade de sedimento.

Tabela 34. Classificação da qualidade de sedimentos com base nos valores de TEL e PEL (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012)

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)
TEL	5,9	0,6	37,3	35,7	18	35	123
PEL	17	3,5	90	197	36	91,3	315
Ótima	<5,9	<0,6	<37,3	<35,7	<18	<35	<123
Boa	≥5,9-11,5	≥0,6-2,1	≥37,3-63,7	≥35,7-116,4	≥18-27	≥35-63,2	≥123-219
Regular	>11,5-<17	>2,1-<3,5	>63,7-<90	>116,4-<197	>27-<35,9	>63,2-<91,3	>219-<315
Ruim	17-25,5	3,5-5,3	90-135	197-295,5	36-54	91,3-137	315-473
Péssima	>25,5	>5,3	>135	>295,5	>54	>137	>473

Tabela 35. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn obtidos após digestão ácida e determinação via ICP-MS

Amostra	As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
Amostra P1	11,0±0,4	0,2000±0,0003	56±0,01	39,0±0,3	28,0±0,2	73,0±0,2	86,0±1,5
Amostra P2	5,0±0,4	0,110±0,001	36,0±1,3	18,0±0,2	14,0±1,7	33,0±0,4	56,0±2,1
Amostra P3	6,0±0,2	0,140±0,001	38,0±0,8	24,0±0,3	14,0±0,1	53,0±1,2	62±1
Amostra P4	6,0±0,1	0,140±0,001	38,0±0,3	66,0±0,2	27,0±0,4	17,0±0,3	91,0±0,6
Amostra P5	113±1	0,85±0,01	32,0±0,4	44,0±0,4	19,0±0,4	672±9	440±2
Amostra P6	10,0±0,1	0,130±0,002	51,0±0,7	23,0±0,1	20,0±0,5	77,0±1,7	77,0±1,1
Amostra P7	11,0±0,4	0,180±0,001	51,0±0,4	31,0±0,2	21,0±0,3	79,0±1,5	89,0±1,6
Amostra P8	9,0±0,1	0,210±0,001	49,0±0,2	31,0±0,2	18,0±0,6	69,0±3,9	84±3

Apesar de todo o histórico da Região do Vale do Ribeira que envolve atividades de mineração e fundição além do conhecimento da sua riqueza mineral, o sedimento da região coberta por este estudo, no que se refere às concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn apresenta, no geral, qualidade ótima e boa, entretanto, chama a atenção a amostra do Ponto 5 (Rio Betari, a jusante da confluência do ribeirão Furnas, em Iporanga, SP) que destoa das demais no que se refere às concentrações de As mais de 6 vezes acima do PEL, de Pb mais de 7 vezes acima do PEL e de Zn cuja concentração está 1,4 vezes acima do PEL. Mesmo sendo o TEL e o PEL valores superestimados para a proteção da vida aquática, o contraste e o nível de concentração destes 3 elementos chama muito a atenção no ponto estudado.

As condições da região próxima a mina de Furnas, onde a amostra P5 foi coletada, já foram reportadas como críticas quanto as concentrações de Pb e Zn, em outros trabalhos e nos relatórios de monitoramento da CETESB, conforme apresentados na Tabela 36.

Tabela 36. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos do Vale do Rio Ribeira compilados de alguns trabalhos da literatura

As (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Referência
0,93	< 0,50	VNR ⁽¹⁾	42	VNR ⁽¹⁾	17	42,5	Eysink et al., 2000 - Ponto BA ⁽²⁾
49	< 0,50	VNR ⁽¹⁾	53,7	VNR ⁽¹⁾	389,0	324	Eysink et al., 2000 - Ponto BB ⁽²⁾
VNR ⁽¹⁾	2	37,3	133,2	32,0	1823,9	1412,3	Cotta et al., 2006 - Ponto 2 ⁽²⁾
VNR ⁽¹⁾	VNR ⁽¹⁾	29,3	26,7	VNR ⁽¹⁾	205,2	416,5	Cotta et al., 2006 - Ponto 3 ⁽²⁾
< 2,3	VNR ⁽¹⁾	< 35	< 8	< 11	< 14	< 41	Lopes Jr., 2007 – Bacias Empobrecidas ⁽³⁾
2,3 – 12,3	VNR ⁽¹⁾	35-110	8–46,9	11–48,9	14–49,9	41-111	Lopes Jr., 2007 – Bacias Basais ⁽³⁾
12,3 - 34	VNR ⁽¹⁾	110-168	46,9-59	48,9-66	49,9-124	111-147	Lopes Jr., 2007 – Bacias Enriquecidas ⁽³⁾
> 34	VNR ⁽¹⁾	> 168	> 59	> 66	> 124	> 147	Lopes Jr., 2007 – Bacias Muito Enriquecidas ⁽³⁾
6,15	0,15	33,4	26,2	17	93,2	137	CETESB, 2011 - Rio Ribeira
2,5	<0,6	12,2	5,86	6,12	< 10	19	CETESB, 2012 - Rio Juquiá
6,4	<0,6	23,5	18,9	14	81	110	CETESB, 2012 - Rio Ribeira

1. VNR = Valores Não Reportados;

2. Amostras com localizações mais próximas à amostra P5;

3. Indicações da média de concentração dos elementos estudados: Bacias Empobrecidas, Bacias Basais, Bacias Enriquecidas e Bacias Muito Enriquecidas.

Infelizmente é muito difícil traçar um perfil ao longo do tempo da região próxima a usina de Furnas, pois em cada trabalho as amostras foram coletadas em diferentes coordenadas (Tabela 36), mas ao avaliar trabalhos de diferentes autores nos últimos anos é possível verificar que esta região possui um impacto muito severo principalmente em relação ao Pb e Zn no Ponto 2(COTTA et al., 2006). Entretanto, no caso do As não foram encontrados valores superiores aos desse trabalho. É muito arriscado falar na evolução desta região em termos de melhora ou piora, mas é indiscutível que mesmo ao longo de mais de 10 anos de estudos reportados na literatura, o impacto na região ainda é muito grave, embora pode não se caracterizar um risco elevado, como será demonstrado nos itens seguintes.

A fim de avaliar o sedimento sob outra perspectiva, a água intersticial retirada de cada uma das amostras também foi analisada por ICP-MS e os resultados estão apresentados na Tabela 37.

O gráfico da Figura 19 apresenta a razão entre as concentrações dos elementos nas amostras de água intersticial (Tabela 37) pela concentração dos elementos nas amostras da coluna d'água (Tabela 33).

Tabela 37. Valores de concentração de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn das amostras de água intersticial coletadas dos sedimentos do Rio Ribeira de Iguaçu obtidos por determinação via ICP-MS

	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
VMP ⁽¹⁾	10	1	50	9	25	10	180
Classe 1							
Amostra P1	2,15±0,06	<LQA ⁽²⁾	0,43±0,01	3,9±0,1	1,08±0,07	< LQA ⁽³⁾	<LQA ⁽⁴⁾
Amostra P2	1,76±0,07	<LQA ⁽²⁾	0,30±0,02	4,0±0,2	1,37±0,06	<LQA ⁽³⁾	<LQA ⁽⁴⁾
Amostra P3	5,0±0,1	<LQA ⁽²⁾	0,16±0,01	3,7±0,2	4,37±0,04	<LQA ⁽³⁾	<LQA ⁽⁴⁾
Amostra P4	1,56±0,07	<LQA ⁽²⁾	0,20±0,02	2,3±0,1	0,77±0,05	<LQA ⁽³⁾	<LQA ⁽⁴⁾
Amostra P5	33,3±0,5	<LQA ⁽²⁾	4,35±0,07	4,9±0,2	3,63±0,1	4,5±0,1	5,2±0,2
Amostra P6	1,87±0,09	<LQA ⁽²⁾	0,35±0,03	5,38±0,07	1,36±0,04	<LQA ⁽³⁾	<LQA ⁽⁴⁾
Amostra P7	8,3±0,1	<LQA ⁽²⁾	0,54±0,01	4,5±0,1	6,76±0,08	1,42±0,03	1,9±0,2
Amostra P8	4,5±0,1	<LQA ⁽²⁾	0,78±0,02	3,3±0,2	4,6±0,1	1,32±0,05	2,05±0,04

(1) Valores Máximos Permitidos para Águas de Classe 1 pela Resolução CONAMA 357/2005;

(2) LQA = $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Água para Cd;

(3) LQA = $1,02 \mu\text{g L}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Água para Zn;

(4) LQA = $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Água para Pb.

Figura 19. Razões entre as concentrações de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn na água intersticial pelas concentrações na coluna d'água (Para os valores abaixo do LQA foi considerado o próprio valor de LQA para a razão).

Para entender o comportamento dos elementos em águas intersticiais é preciso levar em conta pelo menos 3 variáveis, a concentração dos elementos no sedimento, o pH e o E_H . No caso do Cd, não foi possível detectar qualquer diferença uma vez que tanto na coluna d'água quanto na água intersticial sua concentração ficou abaixo do limite de quantificação do método, mas no diagrama de pH- E_H elaborado por Takeno (2005) utilizando o FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) é esperado em ambos os casos o Cd na forma de Cd^{2+} complexado com algum agente presente na água (TAKENO, 2005).

O Cr já exibe um comportamento mais rico, é interessante notar que apenas em 2 casos (amostra P1 e P5) a concentração deste elemento é maior na água intersticial, e é justamente nestas duas amostras que os valores de E_H do sedimento são mais negativos (-182,9 e -144 mV respectivamente) e os valores de OD são

maiores nas colunas d'água (9,7 e 11,5 mg L⁻¹ respectivamente). Além disso, a coluna d'água apresenta pH por volta de 8 enquanto o pH do sedimento está por volta de 7, isso indica que a dissolução do Cr é facilitada em ambientes redutores com pH próximo a 7, o diagrama FACT mostra que nestas condições seria observado a espécie $\text{CrOH}^{2+}_{(\text{aq})}$, já nos valores de pH por volta de 8 e elevado OD, meio oxidante, a espécies $\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ é a mais estável.

No caso do Cu, todas as amostras de água intersticial apresentaram valores superiores de concentração em relação à coluna d'água, e é na amostra do P4 que esta diferença é maior, justamente na amostra que possui maior concentração de Cu. Parece que para este elemento o principal fator que governa a troca entre o sedimento e a água intersticial é sua concentração no sedimento. Segundo o diagrama FACT (TAKENO, 2005), na faixa de pH deste estudo e $E_H < -80$ mV, as espécies de Cu mais estável são o $\text{Cu}^0_{(\text{s})}$, acima de -80 mV e até 150 mV o $\text{Cu}^+_{(\text{aq})}$, e acima deste valor ($E_H > 150$ mV) a espécies $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ é a mais estável. Na condição de maior concentração de Cu na amostra de água intersticial do ponto P4 foi determinado o maior valor de E_H ($E_H = 311$ mv e pH = 6,8). O fato da concentração deste elemento não ser maior na coluna d'água, com um meio mais oxidante, pode estar relacionado ao pH próximo a 8, condição em que a espécie $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ pode se formar. Por outro lado, o diagrama FACT não leva em consideração a presença de outras espécies que podem interagir com o Cu, este elemento em condições redutoras e em presença de matéria orgânica tem sua mobilidade muito diminuída devido às interações com grupos R-COO^- , R-NH_2 , alifáticos e aromáticos. Além disso, em ambientes de águas naturais o que se espera é a presença de Cu(I) no sedimento, na forma de Cu_2S muito insolúvel (ARTIOLA, 2005).

A concentração de Ni não varia muito entre as 8 amostras de sedimento, entretanto sua concentração na água intersticial variou significativamente, na faixa de pH e E_H deste estudo. Conforme o diagrama FACT (TAKENO, 2005), a espécie mais estável do Ni é o cátion $Ni^{2+}_{(aq)}$. Para este elemento fatores que não foram monitorados neste trabalho, tais como presença de ligantes orgânicos e inorgânicos, devem ser determinantes para o comportamento do Ni. É sabido que a estabilidade deste elemento em águas naturais bem como a biodisponibilidade depende de uma série de outros fatores além do pH e E_H , tais como temperatura, força iônica, concentração de Ca^{2+} , ligantes precipitantes, sólidos orgânicos e inorgânicos, capacidade de troca iônica dos sólidos e competição pelos sítios de ligação com outros cátions (NIEBOER, et al., 1999). De maneira simplificada a especiação do níquel em águas naturais é baseada na presença de cátions Ni(II) hidratados e complexados, o agente complexante associado ao níquel é fator determinante em seu comportamento no meio aquático. Além disso, o níquel pode se adsorver fortemente às superfícies de óxidos hidratados e sílica diminuindo a sua biodisponibilidade neste compartimento, mas tal adsorção depende do pH. Em pH baixo os óxidos de manganês adsorvem o níquel e a medida que o pH aumenta, os óxidos de ferro passam a ser importantes adsorvedores deste metal, em pH próximo de 7, ambos os óxidos contribuem na imobilização do níquel (SCHAUMLÖFFEL, 2005).

O Zn é outro caso curioso, uma vez que diferente da maioria, sua concentração na água intersticial foi inferior a coluna d'água, mesmo na amostra P5 onde o sedimento possui mais de 400 mg de Zn kg^{-1} . Há pouca informação sobre o comportamento deste elemento e segundo diagrama FACT ele é estável na forma $Zn^{2+}_{(aq)}$. Os resultados apresentados indicam que o Zn presente no sedimento não

apresenta mobilidade e talvez a contribuição mais significativa da concentração deste elemento na água seja a deposição atmosférica e/ou lixiviação do solo.

O Pb possui um comportamento interessante, pois em quase todos os casos sua concentração na coluna d'água é superior em relação a água intersticial, com exceção da amostra de sedimento do ponto P5. Neste ponto P5 a amostra de sedimento apresenta concentração de Pb cerca de 12 vezes maior que a média das demais amostras, indicando que a concentração deste elemento no sedimento pode influenciar fortemente as trocas com a água intersticial. Além disso, na faixa de pH e E_H do sedimento e da coluna d'água, segundo o diagrama FACT, haveria predominantemente $PbOH^+_{(aq)}$.

O As apresenta comportamento destacado em relação aos outros elementos. Em todas as amostras, sua concentração foi consideravelmente superior na água intersticial em relação à coluna d'água de 8 à cerca de 80 vezes (Figura 19). Feldman já mencionou que há mais de 80 espécies de As identificadas no ambiente (informação verbal)², mas, predominantemente, em ambientes naturais é esperado a presença de As(III), As(V) e formas metiladas (MMAA e DMAA). Um primeiro ponto que deve ser levado em conta em relação a este não metal é que a sua mobilidade é limitada. Assim, sendo o sedimento sua principal fonte num determinado corpo hídrico, é de se esperar que ele não avance para camadas superiores da coluna d'água. Além disso, a mobilidade das espécies de As(III) é maior em relação as espécies de As(V), na faixa de E_H das amostras de sedimento estudadas, entre -208 à 311 mv, segundo o diagrama FACT (Figura 20), há predominância de $HAsO_{2(aq)}$ e a formação de $HAsO_{4(aq)}^-$ acima de 200 mV.

² Informação fornecida por Feldman, J. em Ribeirão Preto, em junho de 2013.

Figura 20. Diagrama FACT da especiação de As em água em função do pH e E_H . Reproduzido de Takeno (TAKENO, 2005)

Um modelo que pode explicar o comportamento do As nos diferentes compartimentos avaliados (sedimento, água intersticial e coluna d'água) é proposto nesse trabalho. Há partição substancial entre o sedimento e a água intersticial que envolve basicamente a espécie $HAsO_{2(aq)}$. Entretanto, quando esta espécie emerge da água intersticial para coluna d'água, ela deve sofrer rápida oxidação e formação de $HAsO_4^-(aq)$. A literatura indica que espécies de As(V) possuem alta afinidade por superfícies de óxidos de Fe e Mn (PROHASKA. & STINGEDER, 2005). Neste caso, a espécie $HAsO_4^-(aq)$, formada nas camadas mais oxigenadas da água, se adsorveria rapidamente às partículas de óxidos de Fe e Mn e precipitariam no leito do sedimento. Em seguida, as condições de E_H (-144 mV) e presença de micro-organismos poderiam causar a redução do As(V) ($HAsO_4^-$) ao As(III) ($HAsO_2$), como mostrado na esquema da Figura 21.

Figura 21. Representação do comportamento do As em ambientes aquáticos, onde $E_{H2} > E_{H1}$

A fim de confirmar A hipótese, a distribuição do As na amostra de água intersticial do Ponto P5 foi avaliada por análise de especiação. Na Figura 22 é apresentado o cromatograma, obtido pelo acoplamento HPLC-ICP-MS, mostrando a identificação da espécie de As(III).

Figura 22. Cromatograma da amostra de água intersticial do sedimento coletado no Ponto 5

O cromatograma obtido apresentou linha de base com intenso ruído devido, principalmente, a complexa constituição da amostra de água intersticial e a elevada diluição exigida (50 vezes) para adequação da amostra a fase móvel e correção do pH. Com esta diluição a concentração encontrada na solução injetada na coluna foi de $0,77 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) considerando o tempo de retenção de 118,45 s, como pode ser observado na Figura 22. Este valor está entre o LD ($0,45 \mu\text{g L}^{-1}$) e o LQ ($1,5 \mu\text{g L}^{-1}$) para o As(III), estimado para o sistema HPLC-ICP-MS. Mas, ao aplicar o fator de correção de 50 vezes, o valor de concentração na amostra é de $38 \mu\text{g L}^{-1}$ enquanto o valor encontrado na determinação total foi de $33 \pm 1,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Embora o valor obtido de concentração de As(III), na diluição, esteja abaixo do LQ do método HPLC-ICP-MS ele é coerente com o valor encontrado durante a determinação total (117%). Além disso, esta análise foi executada para confirmar a presença do As(III) na água intersticial, já previsto pelo diagrama FACT, que sugere a presença de $\text{HAsO}_{2(\text{aq})}$ em condições de E_{H} semelhante ao da amostra do ponto P5.

4.8. Análise e interpretação dos extratos obtidos pelos métodos de extração

Nesse estudo foram adotados dois protocolos de extração sequencial (PES) do BCR (PES 1) e Tessier (PES 2). Em ambos os casos, foram adotados 2 controles de exatidão dos processos: (i) a razão entre o somatório das concentrações obtidas em todas as etapas de extração (balanço de massa) pela concentração total obtida na análise do digerido das amostras (Método USEPA 3052); (ii) a razão entre a somatório das concentrações obtidas em todas as etapas de extração (balanço de massa) pelo valor certificado do material NIST 2704 - Bufalo River.

As soluções dos extratos obtidos nas diferentes etapas possuíam características muito diversas e, para evitar qualquer tipo de interferência nas determinações, todos os extratos foram analisados aplicando-se a técnica de compatibilização da matriz (matrix-matching). Em cada etapa de extração foi gerado um “branco” que foi fracionado para adição dos elementos estudados para calibração do ICP-MS, nos mesmos níveis de concentração já apresentados na Tabela 29 (seção 4.4).

Dessa forma foram analisados os extratos do PES da BCR (PES 1) aplicado às amostras do Ponto 5, sem água intersticial (seca/moída e *in natura*) além da amostra de material de referência certificado NIST 2704 - Bufalo River. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 38, 39 e 40 a seguir.

Para as amostras P5s e P5i houve uma razoável concordância entre os valores de concentração obtidos por meio da determinação total e do balanço de massa. Entretanto, a amostra P5i apresentou razões ($\sum \text{Extratos} / \text{Digerido}$) sistematicamente inferiores em relação à amostra P5s. Uma possível explicação

pode estar relacionada aos processos de secagem e moagem que alteraram a estrutura da matriz do sedimento, aumentando a mobilidade da maioria dos elementos, seja pelas transformações oriundas de oxidação e/ou pela quebra das partículas que aumentou a superfície de contato com os extratores. No caso da amostra *in natura*, havia partículas relativamente grandes, mesmo após a etapa da extração residual, o que certamente não permitiu a mobilização total de elementos como As e Pb, demonstrando que esses elementos devem estar fortemente associados à matriz do sedimento.

Tabela 38. Porcentagem de extração das etapas do protocolo BCR (PES 1) aplicado à amostra P5 seca e moída (P5s), onde $n = 3$

Analito	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)	Etapa 3 (%)	Etapa 4 (%)	Residual (%)	Razão $\Sigma_{\text{Extratos}}/\text{Digerido}$
As	0,24	0,26	0,018	75,37	24,11	0,9
Cd	30,71	12,29	< LQS ⁽¹⁾	50,47	6,53	1,1
Cr	0,68	0,27	3,1	50,83	45,08	1,0
Cu	4,41	0,33	2,99	79,80	12,47	1,0
Ni	4,61	3,58	3,36	68,87	19,58	1,0
Pb	10,86	17,18	2,84	58,02	11,09	0,8
Zn	39,33	15,12	2,10	42,28	1,16	1,1

(1) $LQS = 0,004 \text{ mg kg}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Cd.

Tabela 39. Porcentagem de extração das etapas do protocolo BCR (PES 1) aplicado à amostra P5 *in natura* (P5i), onde n = 3

Analito	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)	Etapa 3 (%)	Etapa 4 (%)	Residual (%)	Razão $\Sigma_{\text{Extratos}}/\text{Digerido}$
As	1,65	0,86	0,018	69,59	27,87	0,71
Cd	26,74	16,95	< LQS ⁽¹⁾	50,69	5,61	1,0
Cr	0,25	0,22	3,86	45,05	50,61	0,76
Cu	4,66	0,84	3,03	76,12	15,35	0,77
Ni	6,97	2,83	2,41	65,08	22,70	0,82
Pb	13,94	20,14	1,61	51,37	13,01	0,73
Zn	44,74	15,20	1,97	36,72	1,36	0,86

(1) $LQS = 0,004 \text{ mgkg}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Cd.

Tabela 40. Porcentagem de extração das etapas do protocolo BCR (PES 1) aplicado à amostra de material de referência certificado NIST (MRC), onde $n = 2$

Analito	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)	Etapa 3 (%)	Etapa 4 (%)	Residual (%)	Razão $\Sigma_{\text{Extratos}}/\text{Digerido}$
As	3,47	4,12	0,15	90,77	1,48	(2)
Cd	62,94	19,49	< LQS ⁽¹⁾	11,86	5,71	1,2
Cr	1,42	0,78	46,9	45,23	5,65	1,1
Cu	10,13	0,27	54,53	34,48	0,62	1,0
Ni	8,19	3,22	16,53	69,79	2,27	1,0
Pb	6,91	3,02	0,97	88,19	0,92	1,2
Zn	36,14	12,26	9,64	40,71	1,24	1,2

(1) $LQS = 0,004 \text{ mg kg}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Cd;

(2) Não há valores de referência para As neste MRC.

No caso o material NIST 2704 - Bufalo River foi empregado para verificar a exatidão do método. Para os elementos com valores certificados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) as razões encontradas ficaram entre 1,00 – 1,18, tidas como plenamente satisfatórias em termos de exatidão, mas é preciso lembrar que mesmo este material sendo um sedimento de rio, ainda assim, ele não é necessariamente representativo das amostras estudadas submetidas aos PES, quer seja pela composição, quer seja pelo tratamento ao qual a amostra foi submetida.

Em seguida o PES proposto por Tessier (PES 2) foi também aplicado da mesma forma como apresentado nas Tabelas 41, 42 e 43 a seguir.

Tabela 41. Porcentagem de extração das etapas do protocolo Tessier (PES 2) aplicado à amostra P5 seca e moída (P5s), onde $n = 3$

Analito	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)	Etapa 3 (%)	Etapa 4 (%)	Etapa 5 (%)	Residual (%)	Razão $\sum \text{Extratos}/\text{Digerido}$
As	0,06	0,35	2,26	0,06	86,89	10,38	0,69
Cd	2,69	15,68	23,84	3,54	35,76	18,50	1,3
Cr	< LQS ⁽¹⁾	0,10	7,31	6,12	65,6	20,87	0,70
Cu	0,16	1,20	15,66	6,41	72,00	4,58	0,89
Ni	0,12	1,34	21,28	3,22	66,69	7,35	0,93
Pb	0,01	9,52	50,30	1,76	33,98	4,44	0,82
Zn	0,06	15,43	47,04	7,55	27,60	2,32	1,0

(1) $LQS = 0,0072 \text{ mg kg}^{-1}$ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Cr.

Tabela 42. Porcentagem de extração das etapas do protocolo Tessier (PES 2) aplicado à amostra P5 *in natura* (P5i), onde n = 3

Analito	Etapa 1 (%)	Etapa 2 (%)	Etapa 3 (%)	Etapa 4 (%)	Etapa 5 (%)	Residual (%)	Razão $\Sigma_{\text{Extratos}}/\text{Digerido}$
As	0,11	1,03	7,74	0,07	83,50	7,55	0,45
Cd	0,74	10,00	28,86	2,91	40,76	16,73	1,2
Cr	< LQS ⁽¹⁾	0,08	4,99	8,85	64,13	21,65	0,48
Cu	< LQS ⁽¹⁾	0,37	9,38	13,71	72,35	4,18	0,56
Ni	0,25	3,26	18,06	4,42	68,11	5,90	0,64
Pb	0,01	17,13	38,78	3,76	37,40	3,83	0,57
Zn	0,27	16,49	47,96	9,97	23,53	1,79	0,73

(1) LQS = 0,0072 mg kg⁻¹ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Cr.

(2) LQS = 0,0023 mg kg⁻¹ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Cu;

Tabela 43. Porcentagem de extração das etapas do protocolo Tessier (PES 2) aplicado à amostra de material de referência certificado NIST (MRC), onde $n = 2$

Analito	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Residual	Razão
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	$\sum \text{Extratos}/\text{Digerido}$
As	0,29	2,95	21,53	0,32	71,95	2,97	(1)
Cd	24,70	26,86	16,50	4,95	19,03	7,97	1,5
Cr	0,12	1,03	38,95	10,83	40,70	8,37	0,82
Cu	1,41	4,17	15,26	52,31	25,51	1,35	1,0
Ni	2,08	4,29	20,28	11,11	58,26	3,99	0,85
Pb	0,07	16,57	44,69	0,62	36,55	1,51	1,0
Zn	2,03	23,66	37,24	7,36	27,59	2,12	0,91

(1) Não há valores de referência para As neste MRC.

Novamente houve uma razoável recuperação dos elementos no material NIST 2704 - Bufalo River com exceção do Cd que apresentou uma razão $\sum \text{Extratos}/\text{Digerido}$ de 1,51 (Tabela 43). É interessante destacar que este elemento também apresentou razões acima do esperado nas amostras P5s e P5i, de 1,3 e 1,2, respectivamente.

Assim como no PES 1, no PES 2 a recuperação do P5i foi sistematicamente inferior à P5s, além disso, ao comparar os dois protocolos, o PES 2 apresentou valores inferiores de recuperação em todos os elementos e em todas as amostras, com exceção do Cd. Isso pode ser explicado pelo fato do método de Tessier (PS 2)

ser, reconhecidamente, mais trabalhoso de ser executado (Pérez-Cid et al., 1996) o que pode aumentar os erros dos resultados finais.

E por fim as amostras do Ponto P5 (seca/moída e *in natura*) foram submetidas a três extrações em fração única (EFU), com os extratores CaCl_2 , CH_3COOH e EDTA, como mostrado na Tabela 44.

Tabela 44. Porcentagem de extração de procedimentos de EFU aplicados à amostra P5 seca e moída (P5s) e à amostra P5 *in natura* (P5i), $n = 3$

Analito	P5s			P5i		
	CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ (%)	HOAc 0,43 mol L ⁻¹ (%)	EDTA 0,05 mol L ⁻¹ (%)	CaCl_2 0,01 mol L ⁻¹ (%)	HOAc 0,43 mol L ⁻¹ (%)	EDTA 0,05 mol L ⁻¹ (%)
As	0,1	0,4	8,0	< LQS ⁽¹⁾	1,2	9,0
Cd	0,7	40,3	40,7	0,2	32,0	32,3
Cr	< LQS ⁽²⁾	1,4	1,6	< LQS ⁽²⁾	0,3	0,8
Cu	0,2	8,9	15,9	0	7,3	9,4
Ni	0,1	7,0	7,6	0,1	6,2	7,3
Pb	< LQS ⁽³⁾	23,3	53,5	< LQS ⁽³⁾	17,7	50,2
Zn	0,3	44,1	43,1	0,2	31,7	41,5

(1) LQS = 0,00048 mg kg⁻¹ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para As;

(2) LQS = 0,0072 mg kg⁻¹ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Cr;

(3) LQS = 0,009 mg kg⁻¹ é o Limite de Quantificação do Método de Análise de Extratos de Sedimento para Pb.

O objetivo destes testes de EFU, baseados no trabalho de Sahuquillo e colaboradores (SAHUQUILLO et al., 2003), foi o de verificar se haveria troca iônica

ao alterar o cátion (Ca^{2+} no lugar de Mg^{2+} de um dos extratores), além de verificar o comportamento da amostra frente ao contato direto com HOAc e EDTA.

Como já verificado no PES 2 onde foi aplicada uma etapa com MgCl_2 , não se observou extração significativa dos elementos com a solução de CaCl_2 . É importante destacar que o trabalho de Sahuquillo e colaboradores (2003) utiliza uma concentração de CaCl_2 10 vezes menor que a concentração de MgCl_2 aplicada no PES 2. Já a solução de HOAc $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ foi capaz de mobilizar uma quantidade significativa de Cd, Pb e Zn, mais do que as etapas similares do PES 1 e PES 2. Por fim, foi muito significativo também a capacidade de mobilização do EDTA para os elementos As, Cd, Cu, Pb e Zn, muito provavelmente pela dissolução de compostos de Fe pela formação do complexo Fe-EDTA cuja constante de formação é elevada. ($\log K_{\text{FeEDTA}} = 25,1$) (SAHUQUILLO et al., 2003).

Em cada etapa de extração espera-se que haja uma interação específica entre o extrator e a matriz do sedimento e/ou com o analito estudado.

Nas etapas que empregam o ácido acético, a interação poderia ser responsável pelas reações de dissolução de carbonatos, por exemplo:

Outro mecanismo possível de ocorrer é aquele em que a liberação dos elementos ocorre por meio de troca iônica entre os cátions ligados ao substrato da matriz (e.g. silicatos) com o H^{+} , como mostrado a seguir:

onde, EI é a representação de um dos elementos estudados. Neste caso a influência do CH_3COOH vai além da reação com o carbonato, pode fornecer o H^+ para a troca e o ânion CH_3COO^- pode atuar como complexante de alguns dos íons liberados.

Nas etapas que empregam a $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ em meio ácido, há redução de óxidos de Fe e Mn, como mostrado nos equilíbrios abaixo:

Nas etapas oxidantes, espera-se que o H_2O_2 reaja com a matéria orgânica, produzindo a digestão parcial da mesma, conforme as reações:

O caráter oxidante do peróxido de hidrogênio também poderia provocar a oxidação de sulfetos presentes na matriz:

onde, EIS representa o sulfeto dos elementos estudados.

Por fim, na etapa residual várias reações podem ocorrer, mas a principal é a reação entre o HF e o SiO_2 :

Existem muitas semelhanças entre os protocolos PES 1 e PES 2 e uma das diferenças é que o PES 2 tem como primeira etapa a avaliação da capacidade de troca iônica, utilizando uma solução de MgCl_2 :

A reação mostrada acima deve ocorrer de forma similar a extração com CaCl_2 , explorada na EFU. A razão de empregar o CaCl_2 seria o de verificar a capacidade de troca deste cátion tão comum em águas naturais. Entretanto, o CaCl_2 não pode ser empregado nos PES pois o incremento de Ca^{2+} poderia afetar a etapa o processo de dissolução do CaCO_3 .

Outras diferenças entre os protocolos estão relacionadas ao uso de solução de CH_3COONa , com o pH corrigido até 5, formando um tampão (Etapa 2 do PES 2), além disso a utilização da $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em meio de CH_3CCOH 25% (v v^{-1}) no PES 2, o que potencializa a ação redutora além de outros processos desencadeados pelo ácido acético.

No caso das EFU, as extrações com o CaCl_2 e o CH_3CCOH potencializam algumas reações já mostradas, enquanto que o EDTA pode atuar de outra forma, sendo uma das possibilidades a complexação de cátions que favorece a dissolução:

onde, EI representa os elementos estudados ou Fe e Mn.

A análise semiquantitativa dos extratos foi explorada durante esta fase do trabalho com o objetivo de monitorar o comportamento de outros elementos (Al, Fe, Mg, Mn e Si), constituintes da matriz do sedimento. Com a análise semiquantitativa desses elementos foi possível verificar se havia destruição apreciável da matriz nas diferentes etapas de extração, como mostrado nas Figuras 23, 24 e 25.

Figura 23. Variação da Intensidade de Sinal de Al, Fe, Mg, Mn e Si em função das etapas do PES 1

Figura 24. Variação da Intensidade de Sinal de Al, Fe, Mg, Mn e Si em função das etapas do PES 2

Figura 25. Variação da Intensidade de Sinal de Al, Fe, Mg, Mn e Si em função dos diferentes extratores de EFU

Esta avaliação evidencia que até a etapa 4 no PES 1 e etapa 5 do PES 2 não houve destruição significativa da matriz, ou seja, é possível concluir que os elementos liberados nas etapas de 1 a 3 no PES 1 e 1 a 4 no PES 2 não estavam fortemente associados à matriz. Outro ponto que chama a atenção é que apesar de ambos os PES possuírem uma etapa “residual” (etapa 4 no PES 1 e 5 no PES 2) ainda há uma grande quantidade de Si a ser liberado após a aplicação do método USEPA 3052, que neste trabalho foi denominada como residual. Já nas EFU apesar de não serem sequenciais, é possível encontrar uma “força” crescente entre os extratores, de maneira que a solução de EDTA foi capaz de deslocar muito mais elementos da matriz que as demais. Outro ponto interessante destes extratores, é que eles basicamente não extraem Si, o EDTA, por exemplo, libera mais acentuadamente Fe e Mn.

4.8.1 Avaliação do perfil de distribuição do Cd

Não foram encontradas muitas informações sobre a origem do Cd no Vale do Ribeira, mas é sabido que ele pode estar associado aos minérios de Zn, dentre eles a esfalerita (ZnS), onde o Cd pode estar na forma de CdS.

O Cd apresentou grande mobilidade nos PES 1 e 2 aplicados às amostras P5s e P5i, sendo que uma fração significativa deste elemento pôde ser mobilizada com CH_3COOH no PES 1, com MgCl_2 e CH_3COONa no PES 2. Entretanto, é interessante notar que os perfis de extração são idênticos entre as amostras P5i e P5s no PES 1 (Figura 26).

Figura 26. Distribuição do Cd nos diferentes extratos do PES 1

Por outro lado, os perfis de distribuição das amostras P5i e P5s são, consideravelmente, diferentes no PES 2 (Figura 27), onde as frações obtidas com MgCl_2 e CH_3COONa tiveram maior proporção na amostra P5s, enquanto a fração obtida com H_2O_2 foi mais significativa na amostra P5i.

Figura 27. Distribuição do Cd nos diferentes extratos do PES 2

Porém, no PES 1 houve diferença entre as frações obtidas com H_2O_2 . Esse conjunto de evidências demonstra que o processo de secagem pode ter convertido o CdS em CdSO_4 ou mesmo em CdCO_3 havendo impacto significativo na amostra alterando seu comportamento frente aos protocolos de extração sequenciais e mesmo frente às extrações de fração única como mostra as figuras abaixo. Considerando as etapas de 1 à 3 no PES 1; 1 à 4 na PES 2 e as EFU, neste último caso apresentado na Figura 28, como sendo frações mais facilmente mobilizadas, em todos os casos, com exceção da fase de CaCl_2 , cerca de 55% do Cd está fortemente associado à matriz do sedimento sendo mobilizado somente nas etapas que envolve o emprego de HF.

Figura 28. Distribuição do Cd nos diferentes extratos das EFU

4.8.2. Avaliação do perfil de distribuição do Cr

No caso do Cr, os resultados mostraram que entre 90% e 95% do total está fortemente ligado a matriz do sedimento, como revela a distribuição no PES 1 e PES 2 ,respectivamente, (Figuras 29 e 30).

Figura 29. Distribuição do Cr nos diferentes extratos do PES 1

Figura 30. Distribuição do Cr nos diferentes extratos do PES 2

Já ao submeter as amostras P5s e P5i as EFU (Figura 31) houve diferença significativa de comportamento, onde a extração com CH_3COOH e EDTA foi mais eficiente em contato com a amostra P5s.

Figura 31. Distribuição do Cr nos diferentes extratos das EFU

4.8.3. Avaliação do perfil de distribuição do Cu

Para o Cu o comportamento nas amostras P5s e P5i foi muito similar no PES 1 onde a fração mais significativa foi obtida na etapa 4 que utiliza HF (Figura 32). Entretanto, há uma porção significativa deste elemento mobilizada com CH_3COOH e H_2O_2 . Para a amostra P5i foi possível identificar uma pequena concentração na etapa 2 no PES 1, indicando mudança de comportamento para as amostras preparadas de maneira diferente (P5s e P5i).

Figura 32. Distribuição do Cu nos diferentes extratos do PES 1

No PES 2 a diferença entre P5s e P5i foi ainda mais evidente, de maneira que na P5s houve frações de Cu mobilizadas com MgCl_2 e com CH_3COONa , uma maior porção obtida na etapa com $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ e menor na etapa com H_2O_2 . Em relação a P5i, que praticamente não apresentou mobilização nas duas primeiras etapas, menor mobilização na etapa com $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ e significativa mobilização na etapa com H_2O_2 (Figura 33).

Figura 33. Distribuição do Cu nos diferentes extratos do PES 2

Nas EFU não houve mobilização com CaCl_2 e nos dois outros extratores a amostra P5s teve maior mobilização de Cu (Figura 34).

Figura 34. Distribuição do Cu nos diferentes extratos das EFU

4.8.4. Avaliação do perfil de distribuição do Ni

Mais de 80% do Níquel presente nas amostras P5s e P5i estão fortemente ligados a matriz segundo o PES 1 (Figura 35), e a mudança de comportamento entre as duas amostras neste protocolo é muito pequena, havendo basicamente diferenças entre as 3 primeiras etapas.

Figura 35. Distribuição do Ni nos diferentes extratos do PES 1

No PES 2(Figura 36) o comportamento entre ambas é similar, entretanto, a quantidade de Ni fortemente associada à matriz é de cerca de 70%. Há pequenas diferenças entre as etapas 1 a 4, revelando uma contribuição mais significativa da etapa 3 para o Ni no PES 2.

Figura 36. Distribuição do Ni nos diferentes extratos do PES 2

Ao analisar o resultado das EFU, percebe-se que uma fração de cerca de 7,5% do Ni foi mobilizada em ambas as amostras (P5s e P5i) com EDTA, entretanto as mobilizações com os demais extratores foram significativamente inferiores (Figura 37).

Figura 37. Distribuição do Ni nos diferentes extratos das EFU

4.8.5. Avaliação do perfil de distribuição do Pb

O Pb é um dos elementos que mais desperta interesse neste estudo devido ao seu potencial tóxico e a elevada concentração no sedimento. No PES 1 (Figura 38) boa parte deste elemento, cerca de 70% a 75 %, está fortemente associada a matriz do sedimento. Entretanto, há uma parcela significativa de Pb que foi mobilizada com CH₃COOH e mais ainda na etapa 2, isso revela um mecanismo de liberação deste elemento devido as mudanças de pH e E_H.

Figura 38. Distribuição do Pb nos diferentes extratos do PES 1

O PES 2 (Figura 39) confirma mais fortemente esta evidência, uma vez que cerca de 50% na P5s e 45% na P5i são mobilizados na etapa 3 e cerca de 10% na P5s e 15% na P5i são mobilizados com CH_3COONa .

Figura 39 Distribuição do Pb nos diferentes extratos do PES 2

Por fim, é interessante notar que cerca de 50% do total de Pb presente nas amostras P5s e P5i foram mobilizadas com EDTA (Figura 40) devido a alta constante de formação do complexo FeEDTA e PbEDTA ($\log K_{\text{PbEDTA}} = 18,3$) (SAHUQUILLO et al., 2003).

Figura 40. Distribuição do Pb nos diferentes extratos das EFU

4.8.6. Avaliação do perfil de distribuição do Zn

No PES 1 (Figura 41) mais de 50% do Zn apresentou mobilidade nas três primeiras etapas, enquanto que na PES 2 (Figura 42) esse percentual superou 65%. Não houve grandes diferenças no comportamento das amostras P5s e P5i. É interessante notar que no PES 1 quase 40% do Zn é mobilizado com CH₃COOH, enquanto que na PES 2 esse percentual não chega à 15% com CH₃COONa. No PES 2 a grande mobilização do Zn foi obtida na etapa 3, mas em ambos os protocolos ainda há uma significativa porção deste elemento fortemente associado a matriz do sedimento.

Figura 41. Distribuição do Zn nos diferentes extratos do PES 1

Figura 42. Distribuição do Zn nos diferentes extratos do PES 2

No caso das EFU (Figura 43) foi possível mobilizar cerca de 50% do Zn com CH_3COOH e EDTA principalmente na amostra P5s.

Figura 43. Distribuição do Zn nos diferentes extratos das EFU

4.8.7. Avaliação do perfil de distribuição do As

Não houve grande mobilização de As nas etapas de 1 a 3 no PES 1 (Figura 44) nas amostras P5s e P5i. É interessante comentar que para quase todos os elementos estudados, a secagem/moagem de amostra aumentou a mobilização dos elementos. Entretanto, o As se comportou de maneira oposta, devido a menor mobilidade do As(V) em relação ao As(III). A amostra P5i apresentou maior mobilização de As, nas etapas 1 e 2, enquanto a amostra P5s não apresentou mobilização nessas mesmas etapas. Pode ser observado que, para as duas amostras, mais de 95% do As só foi mobilizado nas etapas finais que empregavam HF.

Figura 44. Distribuição do As nos diferentes extratos do PES 1

No PES 2 (Figura 45), os comportamentos das amostras P5s e P5i foram também diferentes, seguindo o mesmo padrão da PES 1, onde a amostra P5i apresentou maior mobilidade em relação a P5s. Exceto pelas etapas destrutivas da matriz (etapa 5 e residual), e da etapa que empregou $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ na P5i apresentou maior mobilidade.

Figura 45. Distribuição do As nos diferentes extratos do PES 2

A aplicação da EFU para o As revelou uma extração mais eficiente para a amostra P5s utilizando EDTA (Figura 46).

Figura 46. Distribuição do As nos diferentes extratos das EFU

A fim de verificar as transformações de As sofridas durante a secagem, os extratos obtidos com EDTA que eram muito parecidos com as condições do método de especiação, foram submetidos à análise de especiação de As pelo sistema HPLC-ICP-MS. Na Figura 47 está representado o cromatograma referente a essa separação.

Figura 47. Cromatogramas sobrepostos do branco do extrato de EDTA, do extrato de EDTA da amostra P5i e extrato de EDTA da Amostra P5s

A análise do cromatograma acima revela 3 picos nos respectivos tempos de retenção em segundos 90,25; 117,4 e 348,28. Assim como no caso da água intersticial, é muito difícil dizer o que poderia ser o primeiro pico que possui intensidade máxima no branco, pois seu tempo de retenção não se aproxima de nenhuma espécie estudada, nem mesmo a Arsenobetaina, cujo tempo de retenção nestas condições de separação é de 97,3 s. Entretanto, os 2 picos posteriores concordam com os tempos de retenção já mostrados na Tabela 34 acima na seção 4.5. (AsIII = 116,8 s e de AsV = 351,10 s). Por esta razão o primeiro pico foi desprezado e os 2 posteriores considerados com As(III) e As(V), respectivamente.

Ao aplicar os devidos fatores de correção devido à diluição da amostra, obteve-se as concentrações na amostra P5s de As(III) = $2,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e As(V) = $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e para a amostra P5i de As(III) = $5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e As(V) = $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$. Embora neste caso não tenha sido possível obter resultados quantitativos como no caso da água intersticial, é notável a oxidação do As(III) durante o processo de secagem, que

corroborar a importância dos estudos de PES e análise de especiação em amostras *in natura* ou secas em atmosfera inerte.

4.9. Considerações a respeito da mineralogia da região do rio Betari

O ponto de coleta P5 está situado no Rio Betari a jusante da confluência com o Ribeirão de Furnas. Nas margens deste ribeirão está situada a primeira mina explorada de 1919 até 1991, denominada Mina de Furnas. Seu minério primário era constituído basicamente de quartzo (SiO_2), carbonatos (CaCO_3), galena (PbS), pirita (FeS_2) e esfalerita (ZnS), além de calcopirita (CuFeS_2), arsenopirita (FeAsS) e estibinita (Sb_2S_3) em menores, porém significativas concentrações (COTTA et al., 2006).

Após o encerramento das atividades da Mina de Furnas as pilhas de rejeitos dos processos de mineração foram abandonadas às margens do Ribeirão de Furnas e permanecem lá até o presente momento.

Com a ação do intemperismo sobre estas pilhas, houve uma intensa contaminação de vários compartimentos próximos, inclusive dos sedimentos do Ribeirão de Furnas e do Rio Betari, após a confluência entre estes dois corpos d'água. Existem dois possíveis processos de contaminação no caso dos sedimentos destes dois corpos d'água por elementos potencialmente tóxicos, o primeiro seria que as pilhas em contato com a atmosfera tivessem seus minerais transformados, gerando espécies com maior mobilidade e estas espécies, por lixiviação da água ou arraste de poeira pelos ventos, seriam transportadas até o corpo hídrico mais próximo. Neste caso, a extensão da contaminação seria determinada pela mobilidade das espécies nas águas dos rios. O segundo processo é o transporte das

partículas dos minerais das pilhas para o rio e logo em seguida para o sedimento. Ambos os processos não se excluem e a interação entre as pilhas e o rio estão esquematizadas na Figura 48.

Figura 48. Representação da interação das pilhas de rejeitos com um rio

Possivelmente, esses dois processos ocorrem, mas a avaliação dos resultados obtidos neste trabalho e em outros na região de Furnas/Betari aponta que o processo de transporte das partículas dos minerais é o mais significativo por duas razões: i) a primeira delas pelo fato da contaminação estar muito bem localizada e delimitada no perímetro definido entre a Mina de Furnas e a confluência entre o Ribeirão de Furnas e o Rio Betari, uma vez que os pontos P4 e P6 (vide Tabela 35 seção 4.7.), antes e após a confluência, respectivamente, não apresentam altas concentrações dos elementos estudados; ii) e a segunda se deve ao comportamento da amostra de sedimento P5 frente às extrações executadas neste trabalho que revelam um caráter “refratário” dos elementos estudados. Tendo em vista este conjunto de evidências, é muito provável que o evento de maior contribuição para a

contaminação do sedimento da região é o transporte de partículas de minerais oriundas das pilhas de rejeitos e/ou da Mina de Furnas desativada. Outra evidência deste processo foi demonstrada pelo espectro obtido a partir de partículas da amostra de sedimento do P5, como por exemplo, a área 1 da imagem gerada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme imagem da Figura 49.

Figura 49. MEV de amostra de sedimento seco e moído do ponto P5 e Região 1 onde foi realizado o EDS

As informações sobre a constituição mineral do conteúdo da mina de Furnas, contendo arsenopirita (FeAsS), esfalerita (ZnS) e galena (PbS), devem ser

considerados e podem auxiliar nas avaliações com respeito às altas concentrações de As e Pb no sedimento da região, particularmente, no do ponto P5. Sendo assim, após a obtenção da imagem por MEV (Figura 49) a região 1 da partícula foi explorada para a análise por espectroscopia de energia dispersiva (*energy dispersive spectroscopy* - EDS), gerando o espectro da Figura 50.

Figura 50. Espectro de energia dispersiva (EDS) gerado pela partícula da Figura 49 na Região 1

Este espectro corrobora a informação quanto à composição mineral do sedimento da região próxima a usina de furnas ser composta majoritariamente por aluminossilicatos e pirita. Apesar de pouco sensível, com o espectro de EDS obtido foi possível identificar a presença de Pb. Na análise não foi possível identificar se o Pb está na forma de galena, porém o comportamento nas extrações sequenciais indicaram que sim.

O comportamento de minerais a base de sulfeto tem um processo de oxidação com início vigoroso, mas a velocidade do processo cai fortemente e tende a alcançar um estado estacionário (DE GIUDICI et al., 2005). Mesmo sendo

termodinamicamente favorável, há aspectos cinéticos muito relevantes que são desfavoráveis à oxidação de sulfetos.

Um deles é que o processo de oxidação de sulfetos é praticamente independente da concentração de O_2 dissolvido na água, mas exibe uma grande dependência da reação com H^+ como mostrado abaixo:

onde, El pode ser neste caso Zn e Pb.

Ao protonar a superfície do sulfeto o processo de oxidação pode ocorrer da seguinte forma:

onde, El pode ser neste caso Zn e Pb (Cama et al., 2005).

O H^+ tem um papel fundamental no processo, e a literatura indica que entre as reações acima, a etapa de protonação é determinante para a velocidade do processo de oxidação de sulfetos. Durante os protocolos de extração sequencias foi possível notar que houve uma liberação significativa do Pb e do Zn nas etapas que empregaram meio ácido, além deste fato, em uma das etapas do PES 2 foi empregado H_2O_2 e HNO_3 os quais foram capazes de mobilizar uma fração razoável de Pb e Zn e superior em relação a fração equivalente do PES 1 que empregou apenas H_2O_2 .

Além do processo de oxidação ser regulado pela etapa de protonação, a oxidação do sulfeto (S^{2-}) a sulfato (SO_4^{2-}) é um processo complexo que pode envolver até 8 elétrons e a formação de diversas espécies de enxofre com estados

de oxidação intermediários tais como polisulfetos (S_2^{2-} , S_3^{2-} , ..., S_n^{2-}) e mesmo enxofre (S^0) na superfície das partículas de sulfetos. Embora estas espécies não impeçam totalmente a oxidação dos sulfetos, tanto os reagentes como os produtos deste processo devem se difundir pela camada de porosa de polisulfetos, além disso, a presença dos polisulfetos superficiais consomem os íons H^+ antes mesmo de haver contato com os sulfetos do interior das partículas levando o processo de oxidação a um estado estacionário (WEISNER et al., 2004; CAMA et al. 2005; ACERO et al. 2007 (1); ACERO et al. 2007 (2)). Estes processos são corroborados no caso da amostra de sedimento P5, pois para praticamente todos os metais estudados a etapa 4 do PES 2, a qual empregou além do H_2O_2 o HNO_3 , a extração foi relativamente mais eficiente que a etapa oxidante, equivalente do PES 1, a qual empregou somente o H_2O_2 .

A arsenopirita tem um comportamento diferente em relação aos sulfetos metálicos, os processos destacados acima não necessariamente ocorrem com este mineral de arsênio, entretanto há neste caso também um comportamento complexo onde a dissolução da arsenopirita depende da reatividade do Fe e S, além do próprio As. Existem muitos mecanismos de dissolução/transformação da arsenopirita mediados pelo Fe(III), micro-organismos, O_2 , entre outros agentes, mas ainda não totalmente elucidados. Teoricamente é esperado que a dissolução da arsenopirita seja termodinamicamente espontânea em contato com águas com oxigênio dissolvido. Entretanto, esse processo não é observado mesmo em condições de controle experimental, muito menos em condições ambientais. Uma explicação aceitável para esta observação é que o processo de dissolução da arsenopirita sofre uma forte influência da formação de uma camada submicrométrica na superfície das partículas baseada em de óxidos hidratados de Fe ($FeO(OH)$),

escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entre outros (CORKHILL & VAUGHAN, 2009), como mostrado na Figura 51.

Figura 51: Formação da camada protetora na superfície da arsenopirita (baseado em CORKHILL & VAUGHAN, 2009 e NESBITT & MUIR, 1998)

No caso da arsenopirita praticamente não houve dissolução apreciável e liberação de As nas etapas que empregaram H_2O_2 do PES 1 e 2, muito provavelmente, devido a camada protetora de FeO(OH) , entretanto na etapa redutora de ambos os PES houve extração apreciável de As, o que pode neste caso, reafirmar a presença da camada de FeO(OH) que pode ter sido reduzida, solubilizada expondo a segunda camada de $\text{Fe}_x\text{As}_y\text{O}$ que sofreu redução e liberou o As. Entretanto a quantidade de arsênio liberada não foi muito grande, pois este processo não deve ter ação sobre a camada de FeAsS .

Além da reatividade dos sulfetos metálicos e arsenopirita frente as etapas redutoras e oxidantes, outro fator que pode ter sido responsável pela baixa eficiência de extração até as duas etapas finais de ambos os PES é a oclusão de minerais em

estruturas de quartzo comum entre sulfetos mas especialmente relevante para a arsenopirita, como mostrado na representação da Figura 52.

Figura 52. Oclusão da arsenopirita em estruturas de quartzo (CRAW et al., 2003 and SALOMONS; STIGLIANI, 1995).

A oclusão dos minerais dos elementos estudados é fortemente sustentada pelo comportamento da amostra de sedimento P5 frente às extrações aplicadas. Foi verificado que as etapas mais eficientes em termos de extração dos elementos estudados foram as etapas que empregaram HF e houve dissolução da sílica, evidenciado pelas avaliações semiquantitativas.

Em suma apesar da alta concentração de As no sedimento do rio Betari após a confluência com o Ribeirão de Furnas, a mobilização deste elemento é muito dificultada devido à oclusão dos minerais em estruturas de quartzo e os processos que afetam a cinética de dissolução dos sulfetos.

5 Conclusões

As técnicas espectroalíticas apresentaram grande aplicabilidade neste trabalho. Foi possível demonstrar a capacidade do SIMAAS de analisar suspensões de sedimentos finamente moídos com razoáveis de precisão e exatidão para as determinações de Cd e Pb. Entretanto a impossibilidade de agregar mais elementos deste estudo num mesmo método por SIMAAS limitou a aplicação desta técnica.

Para o ICP OES, verificou-se que a otimização das condições de operação do plasma é condição fundamental para alcançar as melhores características de desempenho e, conseqüentemente, sensibilidade e robustez mesmo utilizando sistema de introdução com amostras contendo altos teores de HF. O método se mostrou limitado para a determinação de Cd em sedimento, devido a severa interferência observada da linha de Fe(I) 226,505 nm sobre a linha do Cd (I) 226,502 nm, o que impossibilitou a obtenção de resultados exatos para esse elemento. No entanto, o desempenho do método para as determinações dos demais elementos no sedimento esteve dentro do esperado.

A técnica de ICP-MS aliada ao sistema de remoção de interferências ORS^{3®} apresentou um desempenho plenamente satisfatório em termos de linearidade, exatidão, sensibilidade, limites de detecção / quantificação, robustez pela aplicação do HMI, capacidade de suportar o HF presente nos digeridos dos sedimentos e a possibilidade de funcionar como detector *on line* para análise de especiação, o que permitiu determinações quantitativas e semiquantitativas. Os métodos desenvolvidos com esse técnica foram sensíveis e alcançaram limites de quantificação suficientes que permitiram as determinações de baixas concentrações de todos os elementos de interesse nas águas e nos extratos do BCR, Tessier e EFU.

Todas as amostras da coluna d'água coletadas nos oito pontos ao longo da bacia do Vale do Ribeira de Iguape apresentaram valores de pH, OD e concentração dos elementos estudados que as enquadram na classe 1 e 2 especial. As concentrações de As em todas as amostras de águas intersticiais foram superiores às amostras de água da coluna d'água correspondentes, com destaque para a amostra do ponto P5. A análise de especiação da água intersticial desse ponto revelou que praticamente todo o As está na forma de As(III), que está relacionada às condições de pH e E_H encontradas no sedimento.

As concentrações totais de As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn encontradas nas amostras de sedimento apresentaram, segundo os critérios de TEL e PEL adotados pela CETESB, qualidade boa ou ótima. A exceção foi a amostra do ponto P5 que apresentou qualidade ruim no que se refere a concentração de Zn, e qualidade péssima no que se refere as concentrações de As e Pb. No caso do As, os resultados não são concordantes com outros trabalhos feitos na região. As justificativas para essas discrepâncias podem estar relacionadas ao fato de que nesse trabalho foi analisada a concentração total do sedimento, enquanto que nos outros foi analisada somente a fração mais fina. Adicionalmente, o procedimento de preparo da amostra (USEPA 3052) foi adaptado para dissolução total, permitindo acesso às concentrações totais dos elementos.

Os protocolos de extração sequencial (PES) e extração em fração única (EFU) aplicados à amostra do ponto P5 revelaram significativas diferenças no perfil de extração de, praticamente, todos os elementos para os diferentes pré-tratamento (seca e moída, sem água intersticial e *in natura*, sem água intersticial). No caso do As, a análise de especiação trouxe evidências, por meio dos extratos obtidos na EFU com EDTA, de oxidação do As(III) para As(V) durante o processo de secagem

e moagem. Estas evidências sugerem que os procedimentos de extração não devem ser executados em amostras secas em estufas com corrente de ar e moídas, podendo alterar os resultados e, conseqüentemente, as conclusões.

Os procedimentos de extrações BCR, Tessier e EFU revelaram que cerca de 40% da concentração do Pb e Zn presentes na amostra do ponto P5 só puderam ser acessados em condições extremas, na presença de ácidos concentrados (HF, HNO₃, HCl) e aquecimento. Para o As, mais de 90% da sua concentração total só foi mobilizada nessas mesmas condições extremas. Esses resultados sugerem que, mesmo presentes em altas concentrações no sedimento, As, Pb e Zn não apresenta risco aparente de contaminação da coluna d'água, uma vez que estão imobilizados no sedimento, provavelmente, nas formas de sulfetos ou ocluídos em estruturas de aluminossilicatos.

6. Bibliografia

- 1 ACERO, P.; CAMA, J.; AYORA, C. Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment. **Applied Geochemistry**. v. 22, ed. 9, p. 1872–1883, 2007.
- 2 ACERO, P.; CAMA, J.; AYORA, C. Rate law for galena dissolution in acidic environment. **Chemical Geology**. v. 245, ed. 3-4, p. 219–229, 2007.
- 3 ADRIANO, D. C. **Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risk of Metals**. 2^aed. New York, EUA: Springer, 2001. 867 p.
- 4 AGILENT TECHNOLOGIES. **Arsenic Speciation Analysis Handbook**. rev. A. Tóquio, Japão: Agilent Technologies, 2010. 56 p.
- 5 AGILENT TECHNOLOGIES. **MassHunter Workstation Software for ICP-MS**, Version B.01.02: Agilent Technologies, 2012.
- 6 ANDERSSON, L. **Detecting effects of exposure to pesticides and lead in Atlantic rain forest rivers in Brazil, using biomarkers in fish**. Göteborg, Suécia: Departamento de Zoologia e Zoofisiologia da Universidade de Göteborg, 2002.
- 7 ANDRIETTA, A. J. O Vale do Ribeira: realidades locais de seu desenvolvimento. **Informações Econômicas (Instituto de Economia Agrícola)**, v.32, n.1, p. 54-64, 2002.
- 8 ARTIOLA, J.F., **2.8.1 Speciation of Copper in the Environment**, in **Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp.174 – 185.
- 9 BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**. v. 133, ed. 1, p. 25–46, 2008.

- 10 BARBOSA, A.F.; GUIMARÃES, J.E.P. Contribuição ao conhecimento da província metalogenética da região da Ribeira, Estado de São Paulo. In: Congresso Panamericano de Engenharia de Minas e Geologia, v. 2, 1946, Petrópolis. **Anais II**, Petrópolis: 1946 p. 35 -100.
- 11 BARCELOUX, D. G. Zinc. **Journal of Toxicology-Clinical Toxicology**. v. 37, ed. 2, p 279-292, 1999.
- 12 BARNES, H. L. **Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits**. 3^aed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1997. 972 p.
- 13 BARTLETT, R.; JAMES, B. Studying Dried, Stored Soil Samples - Some Pitfalls. **Soil Science Society of America Journal**. v. 44, ed. 4, p 721-724, 1980.
- 14 BASHKIN, V. N. **Modern Biogeochemistry**. 2^a ed. Dordrecht, Holanda: Springer, 2006. 444 p.
- 15 BECKER, J. S. **Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications**. West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons, 2007. 518 p.
- 16 BECKETT, P. H. T. The Soil Solution Chemistry of Some Oxfordshire Soils - Temporal And Spatial Variability. **Journal of Soil Science**.v. 40, ed. 2, p 321-339, 1989.
- 17 BERLIN, M.; BOFFETTA, P.; FOWLER, B. A.; FRIBERG, L.; MERTZ, W.; NORDBERG, G.F.; OLIN, S. S.; SKERFVING, S.; SUNDERMAN, F.W. Biological Monitoring, Carcinogenicity and Risk Assessment of Trace-Elements – Preface. **Scandinavian Journal of Work Environment & Health**. v. 19, p. 3-4, 1993. Suplemento 1.
- 18 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63. Dispõe sobre a

classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

- 19 BRASIL. **Constituição (1988)**. Constituição da República Federativa do Brasil, Capítulo VI , do Meio Ambiente. Brasília, DF: Senado, 1988.
- 20 BROWN, P. H.; WELCH, R. M.; CARY, E. E. Nickel - A Micronutrient Essential for Higher-Plants. **Plant Physiology**. v. 85, ed. 3, p 801-803, 1987.
- 21 CAMA, J.; ACERO, P.; AYORA, C.; LOBO, A., Galena surface reactivity at acidic pH and 25 degrees C based on flow-through and in situ AFM experiments. **Chemical Geology**. v. 214, ed. 3–4, p. 309-330, 2005.
- 22 CAMPANHA, G. A. C.; GIMENEZ FILHO, A.; CAETANO, S. L. V.; PIRES, F. A.; DANTAS, A. S. L.; TEIXEIRA, A. L.; DEHIRA, L. K. Geologia e estratigrafia da região das falhas Iporanga (SG.22-X-B-V-2) e Gruta do Diabo (SG.22-X-B-VI-1), Vale do Ribeira, São Paulo. In: Congresso Brasileiro de Geologia, v. 2, 1986, Goiânia. **Anais**, Goiânia: SBG, 1995, p. 1058-1073.
- 23 CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT-CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for Protection of Aquatic Life**. Winnipeg-Canadá, 2001, disponível em <<http://ceqg-rcqe.ca>> acessado em janeiro de 2014.
- 24 CAPOBIANCO, J. P. **Análise da aplicabilidade do princípio da precaução no processo de licenciamento ambiental da UHE Tijuco Alto no Rio Ribeira de Iguape**. Instituto de Economia da UNICAMP, Paper, Campinas, 2000.
- 25 CHAPMAN, P. M.; ADAMS, W. J.; GREEN, A. Appropriate applications of sediment quality values for metals and metalloids. **Environmental Science & Technology**. v. 33, ed. 22, p. 3937-3941, 1999.

- 26 CHAPMAN, P. M.; MANN, G. S. Sediment quality values (SQVs) and ecological risk assessment (ERA). **Marine Pollution Bulletin**. v. 38, ed. 5, p. 339-344, 1999.
- 27 COMITÊ DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIBEIRA DE IGUAPE E LITORAL SUL (CBH-RB). **Caderno de informações sobre a Bacia da Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos nº 11 (UGRHI-11)**. São Paulo, 2011, disponível em
<http://www.sigrb.com.br/app/pdf/Caderno_Consulta_Plano_Bacia_RB_2008_2011.pdf> acessado em janeiro de 2014.
- 28 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo 1990**. São Paulo: CETESB, 1991. 155 P. Série de Relatórios.
- 29 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Avaliação da qualidade do rio Ribeira de Iguaape e afluentes**. São Paulo: CETESB, 2000.
- 30 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. São Paulo: Brandão, C. J. (Ed.), CETESB; Brasília: ANA, 2011.
- 31 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2011**. São Paulo: CETESB, 2012. 356 p. Série Relatórios.
- 32 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2012**. São Paulo: CETESB, 2013. 371 p. Série Relatórios.
- 33 CORKHILL, C.L.; VAUGHAN, D.J. Arsenopyrite oxidation - A review. **Applied Geochemistry**. v. 24, ed. 12, p. 2342-2361, 2009.

- 34 CORNELIS, R.; CARUSO, J.; CREWS, H.; HEUMANN, K. (Ed.). **Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology**. Chichester, UK: John Wiley & Sons. 2003, 657 p.
- 35 CORREA, V; GERAQUE, E. Grande São Paulo vai buscar água no vale do Ribeira. **Folha de São Paulo, São Paulo**, 10 Jul. 2011. Disponível em <<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/cotidian/ff1007201109.htm>> acessado em janeiro de 2014.
- 36 COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**.v. 21, ed. 1, p. 40-45, 2006.
- 37 CRAW, D.; FALCONER, D.; YOUNGSON, J.H. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations. **Chemical Geology**. v. 199, p. 71–82, 2003.
- 38 CULLEN, W. R.; REIMER, K. J. Arsenic Speciation in The Environment. **Chemical Reviews**. v. 89, ed. 4, p. 713-764, 1989.
- 39 CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná, Brasil**. 2003. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 125p.
- 40 DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA – DAEE. **Bacia Hidrográfica do Ribeira do Iguape: relatório síntese do Plano de Ação**. São Paulo, 1998.
- 41 DAVIDSON, C. M.; DUNCAN, A. L.; LITTLEJOHN, D.; URE, A. M.; GARDEN, L. M. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. **Analytica Chimica Acta**. v. 363, ed. 1, p. 45-55, 1998.

- 42 DEAN, J. R. **Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy**. West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons, 2005. 210 p.
- 43 DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2^a ed., Madison, EUA: Soil Science Society of America, 1989. 89 p.
- 44 DOJLIDO, J. R.; BEST, G. A., Chemistry of Water and Water Pollution, Ellis Horwood, New York, 1993.
- 45 DUFFUS, J. H. **9.1. Environmental Risk Assessment and the Bioavailability of Elemental Species, in Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2003, pp. 605 – 626.
- 46 DE GIUDICI, G.; ROSSI, A.; FANFANI, L.; LATTANZI, P. Mechanisms of galena dissolution in oxygen-saturated solutions: Evaluation of pH effect on apparent activation energies and mineral-water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 69, ed. 9, p. 2321-2331, 2005.
- 47 EARY, L. E.; RAI, D. Kinetics of Chromate Reduction by Ferrous-Ions Derived from Hematite and Biotite At 25-Degrees-C. **American Journal of Science**. v. 289, ed. 2, p. 180-213, 1989.
- 48 EVANS, L. J. Fractionation and aqueous speciation of zinc in a lake polluted by mining activities, Flin Flong, Canada. **Water Air and Soil Pollution**. v. 122, ed. 3-4, p. 299-316, 2000.
- 49 EYSINK, G. G. J.; PÁDUA, H. B.; PIVA-BERTOLETTI, A. E.; MARTINS, M. C. Presença de mercúrio no ambiente. **Ambiente: Revista CETESB de Tecnologia**. v. 2, ed. 1, p. 43-50, 1988.
- 50 EYSINK, G. G. J.; TOLEDO JR, A. P.; COSTA, M. P.; MENEGON JR, N.; ARAUJO, R. P. A.; ISHIHARA, M. **Qualidade ambiental do rio Ribeira de Iguape com**

- relação à presença de metais pesados e arsênio.** São Paulo: CETESB, 2000. 70p. Relatório Técnico.
- 51 FELICÍSSIMO JR., J.; GUIMARÃES, J.E.P. **Apanhado sobre os recursos minerais do Estado de São Paulo.** São Paulo: IGG - Instituto Geográfico e Geológico, v. 8, p. 127-153. 1950.
- 52 FERGUSON, J. F.; GAVIS, J. Review of Arsenic Cycle in Natural Waters. **Water Research.** v. 6, ed. 11, p. 1259-1274, 1972.
- 53 FIGUEIREDO, B. R.; BORBA, R. P.; ANGÉLICA, R. S. Arsenic occurrence in Brazil and human exposure. **Environmental Geochemistry Health.** v. 29, ed. 18, 2007.
- 54 FOWLER, B. A. (Ed.). **Biological and Environmental Effects of Arsenic, Elsevier.** New York, EUA: Elsevier Science Publishers, 1983.
- 55 GINÉ, M. F. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (ICP-AES).** 3ª ed. Piracicaba: CENA, 1998. 148 p.
- 56 GRANDJEAN, P.; GRANDJEAN, E. C. (Eds.). **Biological Effects of Organolead Compounds.** Boca Raton, EUA: CRC Press, 1984. 178 p.
- 57 GÜNTHER, K.; KASTENHOLZ, B. **2.22 Speciation of Zinc, in Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health.** Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp.488 – 596.
- 58 GUTHRIE, B. E. **The nutritional role of chromium, in Biological and Environmental Aspects of Chromium.** Amsterdam, Holanda: Elsevier, 1982, 117 p. Langard, S. (Ed.).
- 59 HASUI, Y.; CARNEIRO, C. D. R.; COIMBRA, A. M. The Ribeira folded belt. **Revista Brasileira de Geociências.** v. 5, p. 257-266, 1975.

- 60 HILL, M. K. **Understanding Environmental Pollution**. 3^aed. New York, EUA: Cambridge University Press, 2010, 585 p.
- 61 HILL, S. J. **2.10.1 Environmental Speciation of Lead, in Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp.239 – 245.
- 62 HLAVAY, J., POLYÁK, K. **3.3. Sample Preparation – Fractionation (Sediments, Soils, Aerosols, and Fly Ashes), in Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2003, pp. 119 – 144.
- 63 HOET, P. **2.6.2 Speciation of Chromium in Occupational Exposure and Clinical Aspects, in Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp. 136 – 154. (HOET, 2005a).
- 64 HOET, P. **2.10.3 Speciation of Lead in Occupational Exposure and Clinical Health Aspects, in Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp. 252 – 272. (HOET, 2005b)
- 65 HUTCHINSON, T. C. & MEEMA, K. M. (Eds.). **Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment**. New York, EUA: Wiley & Sons, 1987, 397 p.
- 66 INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Índice de desenvolvimento humano municipal. São Paulo, 2010, disponível em

<<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=352120&idtema=118&search=sao-paulo|iporanga|%C3%8Dndice-de-desenvolvimento-humano-municipal-idhm->> acessado em abril de 2014.

- 67 INSTITUTO SOCIOAMBIENTAL – ISA. **Diagnóstico Socioambiental do Vale do Ribeira: Documento Síntese**. São Paulo, 1998.
- 68 INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **O chumbo brasileiro**. O Observador Econômico, Separata, Rio de Janeiro, 1941, 9 p.
- 69 INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Arsenic, metal, fibers and dust - Volume 100 C A Review of Human Carcinogens**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Lyon, 2012, 526p.
- 70 JONES, C. A.; LANGNER, H. W.; ANDERSON, K.; MCDERMOTT, T. R.; INSKEEP, W. P. Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization. **Soil Science Society of America Journal**. v. 64, ed. 2, p. 600-608, 2000.
- 71 KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. **Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, pp. 332–335, 1999.
- 72 KARMANN, I. Província Espeleológica do Vale do Ribeira: aspectos físicos, necessidades de sua preservação. In: SIMPÓSIO SOBRE A OCUPAÇÃO DO VALE DO RIBEIRA, São Paulo: **ABGE/SBE**, 1983, p. 34-37.
- 73 KELDERMAN, P.; OSMAN, A. A. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). **Water Research**. v. 41, ed. 18, p. 4251 – 4261, 2007.
- 74 KERSTEN, M.; FÖRSTNER, U. Effect of Sample Pretreatment on The Reliability of Solid Speciation Data of Heavy-Metals - Implications For The Study of Early Diagenetic Processes. **Marine Chemistry**. v. 22, ed. 2-4, p. 299-312, 1987.

- 75 KNECHT, T. **Nota sobre alguns minerais secundários de chumbo da mina de Furnas, no Município de Iporanga**. São Paulo: Diretoria de Publicidade Agrícola, Secretaria da Agricultura Indústria e Comércio do Estado de São Paulo, Separata, 1932. 10 p.
- 76 KRONE, R. **Informações Ethnográficas do Valle do Rio Ribeira de Iguape**. In: Exploração do rio Ribeira de Iguape. Comissão Geográfica e Geológica do Estado de São Paulo. Typographia Brazil de Rothschild e Co. São Paulo, 23-34. 1914.
- 77 LAGALANTE, A. F. Atomic Emission Spectroscopy: A Tutorial Review. **Applied Spectroscopy Reviews**. v. 34, ed. 3, p. 191 – 207, 1999.
- 78 LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1979, 449 p.
- 79 LINO, L. F. (Ed.). **Reserva da Biosfera da Mata Atlântica. Plano de Ação**. Campinas: UNICAMP/Consórcio Mata Atlântica, 1992.
- 80 LOPES JR., I. **Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente**. São Paulo: CPRM, 2007. 79 p.
- 81 LOPES JR., I.; FIGUEIREDO, B. R.; ENZWEILER, J.; VENDEMIATTO, M. A., Chumbo e Arsênio nos sedimentos do rio Ribeira de Iguape, SP/PR, in Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente, da Silva, C. R.; Figueiredo, B. R.; De Capitani, E. M.; Cunha, F. G. (Eds.), CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro, 2006.
- 82 LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; FIEDLER, H. D.; RUBIO, R.; RAURETA, G; MUNTAU H.; QUEVAUVILLER, P. CRM 601, A stable material for its extractable content of heavy metals. **Analyst**, v. 123, ed. 8, p. 1675–1677, 1998.

- 83 LYRA, W. S.; SILVA, E. C.; ARAÚJO, M. C. U.; FRAGOSO, W. D. Classificação periódica: um exemplo didático para ensinar análise de componentes principais. **Química Nova**. v. 33, ed. 7, p. 1594-1597, 2010.
- 84 McLAREN, R. G.; LAWSON, D. M.; SWIFT, R. S. The Forms of Cobalt in Some Scottish Soils as Determined by Extraction and Isotopic Exchange. **Journal of Soil Science**. v. 37, ed. 2, p. 223-234, 1986.
- 85 MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7^a ed. Boca Raton, EUA: CRC Press, 2000. 876 p.
- 86 MARX, G. & HEUMANN, K. G., Mass Spectrometric Investigations of the Kinetic Stability of Cr and Cr complexes with Humic Substances by Isotope-Labeling Experiments. **Fresenius J. Anal. Chem.**, 364, 489, 1999.
- 87 MERMET, J.-M.; POUSSEL, E. ICP Emission Spectrometers: 1995 Analytical Figures of Merit. **Applied Spectroscopy**. v. 49, ed. 10, p. 12-18, 1995.
- 88 MESTER, Z.; CREMISINI, C.; GHIARA, E.; MORABITO, R. Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. **Analytica Chimica Acta**. v. 359, ed. 1-2, p. 133-142, 1998.
- 89 MESTER, Z.; STURGEON, R. (Ed.) **Sample Preparation for Trace Element Analysis**. Vol. XLI, Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2003.
- 90 METZE, D.; JAKUBOWSKI, N.; KLOCKOW, D. **2.6.1. Speciation of Chromium in Environment and Food, in Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp. 102 – 134.
- 91 MONTASER A. Ed. **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. New York, EUA: Wiley-VCH, 1998, 964 p.

- 92 MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape**, 1997. Dissertação (mestrado) - Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 94 p.
- 93 NESBITT, H.W.; MUIR, I.J. Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waste waters and air. **Mineralogy And Petrology**. v. 62, ed. 1-2, p. 123 – 144, 1998.
- 94 NIEBOER, E.; FLETCHER, G. G.; THOMASSEN, Y. J. Relevance of reactivity determinants to exposure assessment and biological monitoring of the elements. **Journal of Environmental Monitoring**. v. 1, ed. 1, p. 1-14, 1999.
- 95 NIKIFOROVA E.M.; SMIRNOVA R.S. Metal technophily and lead technogenic anomalies. In: International Conference Heavy Metals in the Environment, part C, 1975, Toronto, **Abstract**, Toronto: 1975 p. 94 – 96.
- 96 NOHR, D.; BIESALSKI, H. **2.8.2 Speciation of Copper in Clinical and Occupational Aspects**, in **Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp. 187 – 198.
- 97 NRIAGU, J. O. **Production and uses of chromium, in Chromium in the Natural and Human Environments, Advances in Environmental Science and Technology Series**. New York, EUA: Nriagu, J. O.; Nieboer, E. (Eds.), Wiley-Interscience, Vol. 20, p. 81., 1988.
- 98 NRIAGU, J. O. & PACYNA, J. M. Quantitative Assessment Of Worldwide Contamination Of Air, Water And Soils By Trace-Metals. **Nature**. v. 333, ed. 6169, p. 134-139, 1988.
- 99 NRIAGU, J. O. & SIMMONS, M. (Eds.). **Food Contamination from Environmental Sources**. New York, EUA: Wiley & Sons, 1990, 602 p.

- 100 OYAKAWA, O. T.; AKAMA, A.; MAUTARI, K. C.; NOLASCO, J. C. **Peixes de Riachos da Mata Atlântica nas Unidades de Conservação do Vale do Ribeira de Iguape do Estado de São Paulo**. São Paulo: Neotrópica, 2006.
- 101 PAOLIELLO, M. M.; DE CAPITANI, E. M.; DA CUNHA, F. G.; MATSUO, T.; CARVALHO, M. F.; SAKUMA A. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil. **Environmental Research**. .v 88, ed. 2, p. 120 – 128, 2002.
- 102 PÉREZ-CID, B.; LAVILLA, I.; BENDICHO. C. Analytical Assessment of Two Sequential Extraction Schemes for Metal Partitioning in Sewage Sludges. **Analyst**. V. 121, p. 1479-1484, 1996.
- 103 PÉREZ, G.; LÓPEZ-MESAS, M.; VALIENTE, M. Assessment of heavy metals remobilization by fractionation: Comparison of leaching tests applied to roadside sediments. **Environmental Science & Technology**. v. 42, ed. 7, p. 2309–2315, 2008.
- 104 PERIN, G.; CRABOLEDDE, L.; LUCCHESI, M.; CIRILLO, R.; DOTTA, L.; ZANETTE, M.L.; ORIO, A.A.**Proc. 5th Int. Conf. Heavy Metals in the Environment**. Vol. 2, p. 454, 1985.
- 105 POLYÁK, K.; HLAVAY, J. Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake Balaton. **Fresenius Journal Of Analytical Chemistry**. v. 363, ed. 5-6, p. 587–593, 1999.
- 106 POTTS, P. J.; ROBINSON, P. **24. Sample preparation of geological samples, soils and sediments, in Sample Preparation for Trace Element Analysis**. Vol. XLI, Amsterdam, Holanda: E Mester, Z., Sturgeon, R. (Eds.), Elsevier B. V., pp. 723 – 763, 2003.

- 107 PROHASKA, T. & STINGEDER, G. 2.4.1. Arsenic and Arsenic Species in Environment and Human Nutrition, in **Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp.69 – 83.
- 108 PUEYO, M.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F.; RAURET, G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils, **Analytica Chimica Acta**. v. 504, ed. 2, p. 217–226, 2004.
- 109 QUEVAUVILLER, P. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis - II. Certified reference materials. **Trac-Trends in Analytical Chemistry**. v. 17, ed. 10, p. 632-642, 1998.
- 110 RAMOS, L.; GONZALEZ, M. J.; HERNANDEZ, L. M. Sequential extraction of copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro River (Spain): Relationship with levels detected in earthworms. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 62, ed. 3, p. 301-308, 1999.
- 111 RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, P., J. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. **Journal of Environmental Monitoring**. v. 1, ed. 1, p. 57–61, 1999.
- 112 SAHUQUILLO, A.; RIGOL, A.; RAURET, G. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 22, ed. 3, p. 152-159, 2003.
- 113 SAKUMA, A.M.A. **Avaliação da exposição humana ao arsênio no Alto Vale do Ribeira, Brasil**. 2004. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 169 p.

- 114 SALEH, F. Y.; PARKERTON, T. F.; LEWIS, R. V.; HUANG, J. H.; DICKSON, K. L.
Kinetics of Chromium Transformations in the Environment. **Science of the Total Environment**. v. 86, ed. 1-2, p. 25-41, 1989.
- 115 SALOMONS, W. Adsorption Processes and Hydrodynamic Conditions in Estuaries
Environmental Technology Letters. v.1, ed. 8, p. 356-365, 1980.
- 116 SALOMONS, W.; DEROOIJ, N. M.; KERDIJK, H.; BRIL, J. Sediments as a Source
for Contaminants. **Hydrobiologia**. v. 149, p. 13-30, 1987.
- 117 SALOMONS, W.; STIGLIANI, W.M. **Biogeodynamics of Pollutants in Soils and
Sediments: Risk Assessment of Delayed and Nonlinear Responses**. Berlin,
Alemanha: Springer, 1995, 353 p.
- 118 SATARUG, S.; GARRETT, S. H.; SENS, M. A.; SENS, D. A. Cadmium,
Environmental Exposure, and Health Outcomes. **Environmental Health
Perspectives**. v. 118, ed. 2, p. 182-190, 2010.
- 119 SCHAUMLÖFFEL, D. **2.14 Speciation of Nickel, in Handbook of Elemental
Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational
Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K.
(Eds.), Wiley, 2005, pp. 310 – 324.
- 120 SCHIAVO, D.; TREVIZAN, L.C.; PEREIRA, E.R.; NOBREGA, J.A. Evaluation of the
use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled
plasma optical emission spectrometry with axial viewing. **Spectrochimica Acta Part
B-Atomic Spectroscopy**. v. 64, ed. 6, p. 544-548, 2009.
- 121 SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE – SMA. **Plano Estadual de Gerenciamento
Costeiro – Vale do Ribeira: subsídios para o zoneamento ecológico econômico
do Vale do Ribeira**. Governo do Estado de São Paulo, São Paulo, 2005.

- 122 SHIMADA, H. **Diagnóstico da mineração no PETAR e nas suas vizinhanças.** in **Shimada, H. Coordenador: Contribuição ao conhecimento do meio físico no PETAR –Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira, Apiaí e Iporanga, SP .** Instituto Geológico, São Paulo, Relatório Final, p. 170 -223, 1999.
- 123 SHIMADA, H. **Mineração e Metalurgia de Chumbo no Vale do Ribeira: Breve Histórico.** Instituto Geológico de São Paulo, 2005.
- 124 SILVA, C.R.; SOUZA, I.M.; BRANDÃO, W. **Mina de chumbo e prata do Perau, Adrianópolis, Paraná.** in **Schobbenhaus, C. & Coelho, C.E.S.** Coordenadores: Principais depósitos minerais do Brasil, V. III: Metais básicos não-ferrosos, ouro e alumínio. DNPM, Brasília, p. 125 -134, 1988.
- 125 SILVA, R. H. P. **Geoquímica e Impacto Ambiental do Arsênio no Vale do Ribeira (SP/PR).** 1997. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 100 p.
- 126 SLAVIN, W.; MANNING, D.C.; CARNICK, G.R. The stabilized temperature platform furnace. **Atomic Spectroscopy.** v. 2, p. 137-145, 1981.
- 127 SMITH, K. R., CARPENTER, R. A., FAULSTICH, M. S. **Risk Assessment of Hazardous Chemical Systems in Developing Countries.** Occasional Report No.5. Honolulu: West-East Environment and Policy Institute, 1998.
- 128 SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCH, J. L. **Practical HPLC Method Development.** 2^aed. New York, EUA: Wiley-Interscience; 1997.
- 129 SORRELL, C. A; SANDSTROM, G. F. **Rocks and Minerals.** New York, EUA: Golden Press, 1973.
- 130 SOUSA, V. M. **Desenvolvimento de Método para a determinação de Irídio, Paládio, Platina e Ródio por ICP OES em Sílica Mesoposora para uso**

- Catalítico**. 2012. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 88 p.
- 131 SOUZA, A. L. **Determinação simultânea de Cd/Pb em cimento usando TI como padrão interno e de Cr/Mn em alumina por espectrometria de absorção atômica com amostragem de suspensão**. 2007. Dissertação (mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 103 p.
- 132 SPARKS, D. L. **Kinetics of Soil Chemical Processes. London**. Inglaterra: Academic Press, 1989, 210 p.
- 133 STOLLENWERK, K. G.; GROVE, D. B. Reduction of Hexavalent Chromium in Water Samples Acidified for Preservation. **Journal of Environmental Quality**. v. 14, ed. 3, p. 396-399, 1985.
- 134 STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. 3^a ed., New York, EUA: John Wiley & Sons, 1996, 1022 p.
- 135 TAKENO, N. **Atlas of E_H-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases**. Japão: Geological Survey of Japan, Open File Report No.419, 2005. 285 p.
- 136 TESSLER, G. M.; SUGUIO, K.; ROBILOTTA, P. R. Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape. In: Simpósio Sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira, v. 2, 1987, Cananéia. **An. Acad. Bras. Cienc.**, Cananéia: 1987 p. 255-263.
- 137 TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace-Metals. **Analytical Chemistry**. v. 51, ed. 7, p. 844-851, 1979.

- 138 TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. Inductively coupled plasma optical emission Spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 18, ed.4, p. 678-690, 2007.
- 139 URE, A. M.; BERROW, M. L. **The elemental constituents of soils, in Environmental Chemistry**. vol. 2, London, Inglaterra: Royal Society of Chemistry, p. 94-204, 1982. BOWEN, H. J. M. (Ed.).
- 140 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion Of Siliceous And Organically Based Matrices. U.S. Washington, EUA: Environmental Protection Agency, Office of Water, 1996. 20 p.
- 141 UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-B-01-002. U.S.** Washington, EUA: Environmental Protection Agency, Office of Water, 2001. 208 p.
- 142 VAN CLEUVENBERGEN, R. J. C.; ADAMS, F. C. **Handbook of Environmental Chemistry**, Hutzinger, O. (Ed.), Springer, 1990.
- 143 VEROUGSTRAETE, V. **2.5.2. Speciation of Cadmium in Health and Disease, in Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp.107 – 117.
- 144 VIANA, F. J. **Disponibilidade dos Metais Cd e Pb e do Metalóide As na bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape e Afluentes: Uma Avaliação da Contaminação Ambiental**. 2012. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo, 169 p.

145 VOGEL, A. I. **Textbook of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis.**

5^a ed., London, Inglaterra: Longman, 1979, 606 p.

146 WALSH, C. T.; SANDSTEAD, H. H.; PRASAD, A. S.; NEWBERNE, P. M.; FRAKER,

P. J. Zinc - Health-Effects and Research Priorities for the 1990s. **Environmental Health Perspectives.** v. 102, p. 5-46, suplemento 2, 1994.

147 WEISNER, C. G.; SMART, R. S. C.; GERSON, A. R. A comparison of the kinetics

and mechanism of acid leaching of sphalerite containing low and high concentrations of iron. **International Journal of Mineral Processing.** v. 74, ed. 1-4, p. 239-249, 2004.

148 WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry.** 3^a Ed, Weinheim,

Alemanha: Wiley-VCH, 1999, 955 p.

149 WORLD HEALTH ORGANIZATION-WHO. **Environmental Health Criteria 165,**

Inorganic Lead. Geneva, Suíça: World Health Organization, 1995.

150 WONG, P. T. S.; CHAU, Y. K.; LUXON, P. L. Methylation of Lead in Environment.

Nature. v. 253, ed. 5489, p. 263-264, 1975.

151 WORLD BANK. **Environmental Hazard and Risk Assessment, in Environmental**

Assessment Sourcebook. Update No. 21. Washington, EUA: World Bank, 1997.

152 WU, G. H.; CAO, S. S.; CHEN, S. R.; CAO, F. T. Accumulation and remobilization of

metals in superficial sediments in Tianjin, China. **Environmental Monitoring and Assessment.** v. 173, ed. 1-4, p. 917-928, 2011.

153 ZACCARELLI, M.A. **Mina de chumbo e prata de Pánelas, Paraná. In:**

Schobbenhaus. C. & Coelho, C.E.S. coordenadores: Principais depósitos minerais do Brasil, V. III: Metais básicos não-ferrosos, ouro e alumínio. DNPM, Brasília, p. 147-156, 1988.