INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DOS METAIS AMBIENTALMENTE DISPONÍVEIS EM AMOSTRAS
DE SEDIMENTO DE PONTOS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA PARA
ABASTECIMENTO PÚBLICO DE PALMAS, TO**

BRUNA RAFAELA DE OLIVEIRA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Elizabeth Sonoda Keiko Dantas

SÃO PAULO

2012

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Reginaldo e Cleide, que nunca mediram
esforços para garantir uma boa
educação para seus filhos. E ao meu
noivo, Fábio, pelo apoio, compreensão
e, principalmente, pela paciência que
teve durante os últimos anos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por estar sempre iluminando o meu caminho.

À minha família, pelo amor, carinho, respeito, sabedoria e apoio na conclusão de mais uma etapa de minha vida profissional.

À Dra. Casuê Nakanishi pelo incentivo na realização de meus estudos no IPEN.

À Dra. Elizabeth Sonoda Keiko Dantas, pela confiança em meu trabalho, pela paciência na orientação e pelos ensinamentos.

À Dra. Maria A. F. Pires pelo apoio institucional e disponibilização dos laboratórios e equipamentos do CQMA.

À equipe de Tocantins, UFT e SANEATINS, pela parceria e realização das coletas das amostras de sedimento.

À Dra. Marycel E. B. Cotrim e à Dra. Liliana P. Naval pela participação na banca e pelas contribuições para a conclusão deste trabalho.

À MSc. Lucilena Rebelo pelos ensinamentos, discussões técnicas e valiosas sugestões.

À equipe do Laboratório de Análises Química e Ambiental, em especial aos colegas Douglas Batista e Mainara Faustino, pela contribuição com as análises de metais e elementos-traço e pela ajuda e parceria sempre presente no laboratório.

Às meninas, Juliana Silva, Flávia Junqueira, Gisela Martini, Caroline Lima e Daniele Seo, pela força, companheirismo, risadas, conversas, enfim, pela amizade.

Ao apoio financeiro recebido pelo IPEN e CAPES.

Enfim, à todos aqueles que de algum modo colaboraram para que a realização e conclusão deste projeto fosse possível.

*“Agradeço todas as dificuldades que
enfrentei; não fosse por elas, eu não
teria saído do lugar. As facilidades nos
impedem de caminhar. Mesmo as
críticas nos auxiliam muito”.*

(Chico Xavier)

AVALIAÇÃO DOS METAIS AMBIENTALMENTE DISPONÍVEIS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE PONTOS DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO DE PALMAS, TO

Bruna Rafaela de Oliveira

RESUMO

Os sedimentos são um importante compartimento utilizado como ferramenta para a avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos, por indicar a presença de contaminantes liberados continuamente para o meio ambiente em decorrência das atividades humanas. Dentre as substâncias químicas lançadas nas águas superficiais, estão os metais que, em quantidades indesejáveis, podem ser tóxicos para a biota. Em virtude da importância dos sedimentos e da carência de dados de qualidade das águas do sistema hidrográfico Tocantins-Araguaia, o presente estudo realizou uma avaliação dos metais ambientalmente disponíveis em amostras de sedimento provenientes de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas, em Tocantins, Brasil. Foram analisadas as concentrações de As, Cd, Pb e Se por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS), de Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Sc, Si, Ti, V e Zn por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e de Hg por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS). Foram realizados dois processos de solubilização parcial de sedimentos para um estudo comparativo, um com HCl 0,1 M e agitação em temperatura ambiente, considerado um método mais brando para extração dos metais de origem antropogênica, e outro com HNO₃ 8 M e aquecimento em forno de microondas, considerado uma alternativa para os métodos mais complexos de digestão total, visto que fornece uma boa estimativa da concentração total dos elementos. A avaliação da qualidade dos sedimentos foi realizada pela comparação dos valores de concentração dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn com os valores orientadores (TEL e PEL) adotados pelo *Canadian Council of Minister of the Environment* (CCME), para assim contribuir com a qualidade ambiental das águas do sistema hidrográfico Tocantins-Araguaia.

ASSESSMENT OF ENVIRONMENTALLY AVAILABLE METALS IN SEDIMENT SAMPLES FROM WATER FOR PUBLIC SUPPLY OF THE CITY OF PALMAS, TOCANTINS

Bruna Rafaela de Oliveira

ABSTRACT

The sediments are an important compartment used as a tool for assessment of aquatic ecosystems quality, for indicating the presence of contaminants released continuously into the environment as a result of human activities. Among chemical substances discharged to surface water, there are metals that in undesirable amounts, can be toxic to biota. Due to the importance of sediment and of shortage of data of water quality of the Araguaia-Tocantins river system, the present study conducted an assessment of environmentally available metals in sediment samples from water for public supply of the city of Palmas, in Tocantins, Brazil. The concentrations of As, Cd, Pb and Se were analyzed by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS), Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Sc, Si, Ti, V and Zn were analyzed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Hg by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS). Two partial solubilization processes were performed for a comparative study, one with HCl 0,1 M and agitation at room temperature, considered a milder method for metal extraction from anthropogenic origin, and another with HNO₃ 8 M and microwave heating, considered as an alternative to more complex methods of total digestion, since it provides a good evaluation of the total concentration of the elements. The sediment quality evaluation was realized by comparing the concentration values of the elements As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn with the quality guidelines (TEL and PEL) adopted by *Canadian Council of Minister of the Environment* (CCME), to thereby contribute to the environmental quality of the water of the Araguaia-Tocantins river system.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS.....	23
2.1. OBJETIVO GERAL	23
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. REVISÃO DA LITERATURA	24
3.1. SEDIMENTO	24
3.1.1. Definição e Constituição	24
3.1.2. Importância na Avaliação da Qualidade Ambiental	25
3.1.2.1. Fatores de Mobilização de Metais em Sedimentos	26
3.1.2.2. Fatores de Remobilização de Metais para a Água	29
3.1.3. Elementos-Traço	30
3.1.4. Metais Ambientalmente Disponíveis	42
3.1.5. Valores Orientadores da Qualidade de Sedimento	49
3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS	54
3.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS)	54
3.2.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)	60
3.2.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	61
3.2.4. Validação de Metodologia Analítica	65
3.3. ÁREA DE ESTUDO	70
3.3.1. Sistemas Hidrográficos	72
3.3.2. Pedologia.....	73
3.3.3. Clima	74

3.3.4. Geologia	75
3.3.5. Geomorfologia	76
4. PARTE EXPERIMENTAL	78
4.1. COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	78
4.2. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	81
4.2.1. Digestão com HNO ₃ 8 M e Aquecimento em Equipamento Microondas.....	81
4.2.2. Digestão com HCl 0,1 M e Agitação em Temperatura Ambiente	82
4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SEDIMENTO	83
4.3.1. Determinação do teor de matéria orgânica	83
4.3.2. Análise granulométrica	84
4.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	85
4.4.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS)	86
4.4.1.1. Validação da Metodologia Analítica.....	87
4.4.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)	88
4.4.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	89
4.4.4. Tratamento Estatístico dos Dados – Análise Multivariada.....	92
4.4.4.1. Análise Fatorial	92
4.4.4.2. Análise de Conglomerados (<i>Clusters Analysis</i>)	92
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SEDIMENTO	94
5.1.1. Teor de Matéria Orgânica	94
5.1.2. Granulometria	96
5.2. ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE DIGESTÃO	98
5.2.1. Otimização das Temperaturas de Pirólise e Atomização	98

5.2.2. Validação da Metodologia.....	99
5.2.3. Análise de Metais	103
5.3. ESTUDO DA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO	107
5.3.1. Variação da Concentração dos Metais Ambientalmente Disponíveis.....	107
5.3.2. Análise Estatística.....	115
5.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	123
6. CONCLUSÕES	126
6.1. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SEDIMENTO....	126
6.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SEDIMENTO	126
6.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO	126
APÊNDICES.....	128
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Classificação granulométrica dos sedimentos
TABELA 2	Esquema de extração seletiva em sedimentos
TABELA 3	Valores orientadores utilizados pelo Canadá para metais em sedimentos de água doce (base seca)
TABELA 4	Valores orientadores utilizados pelo Brasil na Resolução 344/04 para metais em sedimentos (base seca)
TABELA 5	Classificação de contaminantes em sedimento de água doce estabelecida pela CETESB a partir do TEL e PEL
TABELA 6	Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para técnicas de espectrometria atômica
TABELA 7	Relação entre a concentração do analito e a precisão esperada
TABELA 8	Localização dos pontos de coleta
TABELA 9	Programa de aquecimento utilizado no equipamento microondas (indicação do tempo e potência nominal aplicada)
TABELA 10	Numeração das peneiras da Bertel e suas respectivas aberturas (em mm)
TABELA 11	Resumo das técnicas utilizadas para a determinação dos metais ambientalmente disponíveis nas amostras de sedimento
TABELA 12	Condições operacionais do forno de grafite THGA
TABELA 13	Faixa de concentração e limite de quantificação para determinação de Hg por CVAAS
TABELA 14	Condições operacionais do sistema (ICP-OES)
TABELA 15	Linhas de emissão, faixas de concentração e limites de quantificação utilizados na análise de sedimentos por ICP-OES
TABELA 16	Resultado da matéria orgânica (em %)
TABELA 17	Resultado das frações granulométricas (em %) obtidas em cada amostra de sedimento
TABELA 18	Temperaturas ótimas (em °C) obtidas para a pirólise e a atomização dos elementos em estudo, para cada matriz analisada
TABELA 19	Faixa de trabalho, linearidade e limites de quantificação e detecção obtidos para a determinação dos metais por GFAAS

- TABELA 20 Valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos na solubilização do material de referência certificado SRM 8704 utilizando o método USEPA 3051A
- TABELA 21 Valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos na solubilização do material de referência certificado SRM 8704 utilizando HCl 0,1 M e agitação em temperatura ambiente
- TABELA 22 Resumo da análise fatorial com extração dos componentes principais
- TABELA 23 Resultado da análise fatorial com extração dos componentes principais e rotação *Varimax* (valores > 0,75 selecionados)

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1 Esquema de um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite de óptica seqüencial
- FIGURA 2 Esquema da tocha em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
- FIGURA 3 Regiões hidrográficas do Brasil
- FIGURA 4 Sistemas hidrográficos da região em estudo
- FIGURA 5 Pedologia da região em estudo
- FIGURA 6 Clima da região em estudo
- FIGURA 7 Geologia da região em estudo
- FIGURA 8 Geomorfologia da região em estudo
- FIGURA 9 Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta
- FIGURA 10 Draga de *Petersen*
- FIGURA 11 Distribuição de As nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia
- FIGURA 12 Distribuição de Cd nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia
- FIGURA 13 Distribuição de Pb nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia
- FIGURA 14 Distribuição de Se nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia
- FIGURA 15 Distribuição de Al nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 16 Distribuição de Ba nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 17 Distribuição de Ca nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 18 Distribuição de Cd nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 19 Distribuição de Pb nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 20 Distribuição de Co nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 21 Distribuição de Cu nos sedimentos nos pontos de coleta

- FIGURA 22 Distribuição de Fe nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 23 Distribuição de Mg nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 24 Distribuição de Mn nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 25 Distribuição de K nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 26 Distribuição de Si nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 27 Distribuição de Na nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 28 Distribuição de V nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 29 Distribuição de Zn nos sedimentos nos pontos de coleta
- FIGURA 30 Análise de fatores: Fator 1 x Fator 2
- FIGURA 31 Dendograma resultante da análise de agrupamento utilizando os pontos de amostragem como variáveis
- FIGURA 32 Dendograma resultante da análise de agrupamento utilizando os metais analisados e o teor de matéria orgânica

LISTA DE SIGLAS

AAN	Análise por Ativação Neutrônica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BPCs	Bifenilas Policloradas
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
CVAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
FF	Plintossolo Pétrico
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite
HGAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
ISQG	Interim Sediment Quality Guidelines
LVA	Latossolo Vermelho-Amarelado
NIST	National Institute of Standards and Technology
PEL	Probable Effect Level

SANEATINS	Companhia de Saneamento do Tocantins
TEL	Threshold Effect Level
THGA	Atomizador de Grafite Aquecido Transversalmente
TO	Tocantins
UFT	Universidade Federal do Tocantins
USEPA	United States Environmental Protection Agency

LISTA DE SÍMBOLOS

%	por cento
°	grau
'	minuto
”	segundo
° C	grau Celsius
g	grama
h	hora
K	Kelvin
Km	kilômetro
Km ²	kilômetro quadrado
L min ⁻¹	litro por minuto
µg g ⁻¹	micrograma por grama
µg L ⁻¹	micrograma por litro
µg mL ⁻¹	micrograma por mililitro
µL	microlitro
mg	miligrama
mg Kg ⁻¹	miligrama por kilograma
mg L ⁻¹	miligrama por litro
mg m ⁻³	miligrama por metro cúbico
mL	mililitro
mL min ⁻¹	mililitro por minuto
mm	milímetro
M	molaridade (mol L ⁻¹)
ng L ⁻¹	nanograma por litro
nm	nanômetro
rpm	rotação por minuto

s segundo

W Watts

1. INTRODUÇÃO

O planeta Terra tem 70% de sua superfície coberta por água, sendo que somente uma pequena parte é apropriada para consumo humano. Cerca de 97% da água de nosso planeta está distribuída nos mares e oceanos, portanto, água salgada. Dos 3% restantes, que é de água doce, a maior parte é constituída de geleiras e calotas polares, sendo estas regiões de difícil acesso. Lagos e rios são as principais fontes de água potável, somando pouco mais de 0,3% de toda a água doce disponível (MMA, 2006a).

A água é um elemento fundamental para a manutenção da vida em nosso planeta. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), cada ser humano necessita de 20 a 50 litros de água doce para suprir suas necessidades básicas diárias, distribuídos entre ingestão direta, higiene e saneamento e preparação de alimentos (MMA, 2006a). Além de ser utilizada no abastecimento para consumo humano, a água é indispensável para um amplo ramo de atividades humanas, destacando-se o abastecimento industrial, a irrigação, a produção de energia elétrica, o lazer e a recreação, além da preservação das comunidades aquáticas.

O enorme e rápido crescimento das populações humanas, observado nas últimas décadas, tem levado a uma necessidade sempre crescente do aumento da produção de bens de consumo, que resultam na proliferação das indústrias, que consomem quantidades cada vez maiores de energia e matérias-primas, gerando poluição e outros inconvenientes para o meio ambiente.

O Brasil é o país mais rico do mundo em recursos hídricos, com cerca de 6 bilhões de m³ de água doce, porém, enfrenta vários problemas no que diz respeito à sua preservação e ao seu manejo. Em nosso país a idéia de que os efluentes industriais são os principais causadores da degradação dos recursos hídricos é ainda bastante divulgada. Porém, salvo alguns bolsões de alta concentração industrial, os efluentes domésticos ainda são os principais

responsáveis pela situação em que se encontram os nossos mananciais (ROCHA et al., 2004).

As atividades humanas, tanto em seu consumo diário quanto nas operações industriais, geram quantidades significativas de resíduos. Tais substâncias têm normalmente três caminhos: são lançados na atmosfera, quando tal ação é possível; são lançados na massa líquida mais próxima, que é mais cômodo e mais barato, sendo tal massa, na maioria das vezes, um recurso hídrico utilizado como fonte de água para abastecimento público; ou são depositados em aterros sanitários ou industriais (MACÊDO, 2006).

O lançamento dos efluentes industriais e domésticos, o intemperismo e outros processos pedogênicos geram uma grande liberação de compostos indesejáveis ao meio ambiente, que podem vir a causar danos às vidas animal e vegetal. Os compostos inorgânicos, dentre eles os metais, podem agir de duas maneiras na fisiologia dos organismos, sendo tanto indispensáveis para a vida, quanto tóxicos, tendo estes a capacidade de afetar a atividade das espécies, levando, em alguns casos, à morte (BELO et al., 2010).

Os metais podem ocorrer naturalmente no ambiente e nos seres vivos em pequenas concentrações, atingindo desde partes por bilhão até partes por milhão. Alguns destes elementos, tais como Zn, Fe, Mn, Cu, Co e Mo são essenciais para os organismos, por participarem de processos fisiológicos vitais para a manutenção da vida, enquanto que outros elementos, tais como Hg, Pb e Cd não têm nenhuma função biológica conhecida, tornando-se responsáveis por efeitos adversos na comunidade aquática, podendo afetar a atividade das espécies, causando perda de funções vitais, deformidades de órgãos, levando à morte. No entanto, ambos os elementos, essenciais e não essenciais, quando em altas concentrações, podem ser tóxicos (BONAI et al., 2009).

O abastecimento público e a preservação do equilíbrio das comunidades aquáticas estão entre os usos preponderantes dos recursos hídricos. A água é parte vital no desenvolvimento e na manutenção das espécies, sendo de fundamental importância o monitoramento de sua qualidade.

O controle da qualidade da água no Brasil é realizado por meio de legislações ambientais que indicam os parâmetros a serem avaliados nos corpos d'água e seus valores máximos permitidos. A Resolução CONAMA n° 357/2005 (complementada e alterada pela Resolução CONAMA n° 430/2011) dispõe sobre a classificação dos corpos de águas superficiais e estabelece as condições para o lançamento de efluentes. Nesta Resolução, as águas do Território Nacional são classificadas de acordo com sua salinidade e seus diferentes usos preponderantes, sendo estabelecidos para elas as condições e os padrões de qualidade requeridos.

A Resolução CONAMA n° 396/2008 trata do monitoramento da qualidade das águas subterrâneas do Território Nacional, que dispõe sobre o enquadramento, prevenção e controle da poluição destes corpos d'água, estabelecendo valores máximos permitidos de parâmetros com maior ocorrência em águas subterrâneas, de acordo com seus usos preponderantes.

A Legislação Nacional que trata das águas destinadas a consumo humano e seus padrões de potabilidade é a Portaria n° 2.914/2011, estabelecida pelo Ministério da Saúde, que substitui a Portaria n° 518/2004. Esta norma estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, indicando valores máximos permitidos de substâncias que representam risco à saúde humana, bem como os planos de amostragem para a análise dos parâmetros estabelecidos para a avaliação da qualidade da água de sistema de abastecimento.

A água é indispensável para o consumo humano, sendo de fundamental importância tê-la à disposição para um abastecimento satisfatório, que atenda aos padrões de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde.

Os sedimentos são um importante compartimento que pode ser utilizado como ferramenta para a avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos. Alguns estudos vêm demonstrando a importância da quantificação dos metais presentes neste compartimento, visto que este, além de ter a capacidade de acumular elementos-traço, também atua como fonte de nutrientes e contaminantes que podem retornar para a coluna d'água diante de alterações nas

condições físico-químicas da água (LEMES, 2001; ARAIN et al., 2008; BEVILACQUA et al., 2009).

A contínua liberação de compostos químicos para o ambiente, em virtude de atividades humanas, tem resultado em vários níveis de contaminação do meio aquático. Os sedimentos contaminados representam potencial risco à saúde dos organismos aquáticos de água doce, estuários e ambientes marinhos, causando perigo para o ecossistema aquático como um todo (CCME, 1995).

Ao redor do mundo, várias pesquisas mostram altas concentrações de metais, elementos-traço e poluentes orgânicos em sedimentos de ecossistemas aquáticos próximos a áreas industrializadas e urbanizadas. Alguns destes compostos, dentre eles os elementos metálicos, são reconhecidamente tóxicos, sendo considerados possíveis elementos carcinogênicos a humanos, como os elementos As, Be, Cd e Ni (IARC, 2012).

A toxicidade dos metais no sedimento pode ser afetada dependendo da ligação entre os íons metálicos e as partículas constituintes do sedimento, sendo denominados metais ambientalmente disponíveis aqueles que possuem uma associação fraca com o compartimento sedimentar, ou seja, estão fracamente fixados por complexação pela matéria orgânica ou por adsorção com as partículas minerais como areia, silte e argila, podendo ser facilmente rompidos pela biota (BONAI et al., 2009).

O sedimento, por ser um importante indicador de contaminação, tem sido bastante estudado, ganhando notoriedade e constituindo o objeto central de projetos ambientais (JESUS, 2008).

No Brasil, uma das regiões hidrográficas em que há carência de dados de qualidade das águas é a região do Tocantins-Araguaia, em consequência da insuficiência das redes de monitoramento das águas (ANA, 2005).

A bacia do Tocantins-Araguaia possui uma área de drenagem de 918.822 km², abrangendo parte das regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste. Ocupa 11% do território nacional, incluindo áreas dos estados de Goiás (21,4% da bacia), Mato Grosso (14,7% da bacia), Tocantins (30,2% da bacia), Pará

(30,3% da bacia), Maranhão (3,3% da bacia) e Distrito Federal (0,1% da bacia), totalizando 409 municípios, com o Estado do Tocantins localizado integralmente na região hidrográfica do Tocantins-Araguaia (ANA, 2009).

A região hidrográfica do Tocantins-Araguaia (RHTA) é a mais extensa em termos de área de drenagem integralmente situada em território nacional. Possui um importante papel no desenvolvimento do país em virtude da presença, abundância e utilização dos recursos naturais, sendo palco de um dinâmico processo de desenvolvimento socioeconômico, que tem nos recursos hídricos um dos seus eixos (ANA, 2009). É uma das regiões de relevância em âmbito nacional pela expansão da fronteira agrícola, principalmente com relação ao cultivo de grãos, e pelo grande potencial hidroenergético (ANA, 2005).

Em virtude da importância que esta bacia tem para o Estado do Tocantins e também da carência de dados da qualidade da água da bacia hidrográfica do Tocantins-Araguaia, este estudo está inserido no projeto PROCAD – “Rede Cooperativa de Pesquisa e Formação de Recursos Humanos para a Gestão da Qualidade da Água Visando a Preservação de Recursos Hídricos e sua Biodiversidade no Estado do Tocantins”, em parceria com a Universidade Federal do Tocantins, para fornecimento de parâmetros que possam contribuir com o banco de dados do projeto.

Portanto, a avaliação da qualidade dos sedimentos da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia é um estudo importante, visto que os dados obtidos podem auxiliar nas futuras tomadas de decisão, servindo de referência para a SANEATINS e, conseqüentemente, para o Governo do Estado do Tocantins, para que assim gerem soluções ambientais que garantam a qualidade de vida da população.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar os níveis de concentração de metais ambientalmente disponíveis em sedimentos provenientes de pontos de captação de água para abastecimento público de Palmas, TO.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar caracterização física dos sedimentos quanto ao teor de matéria orgânica e granulometria.
- Validar metodologia analítica para a determinação dos elementos As, Cd, Pb e Se em sedimentos por Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS).
- Realizar estudo comparativo de dois métodos de digestão considerados na literatura como procedimentos analíticos para extração de metais ambientalmente disponíveis.
- Avaliar a qualidade dos sedimentos, quanto à contribuição de metais tóxicos, na fração ambientalmente disponível.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. SEDIMENTO

3.1.1. Definição e Constituição

Os sedimentos aquáticos são constituídos por partículas de diferentes formas, tamanhos e composição química, sendo estas transportadas pela água, ar ou gelo de pontos de origem em ambientes terrestres. Ao entrarem no ambiente aquático, estas partículas são depositadas no fundo de rios (predominantemente em locais de correnteza baixa ou nula), lagos, represas, áreas alagáveis (costeiras ou continentais) e oceanos, levando importantes informações da bacia de drenagem na qual estão inseridos (MUDROCH & MACKNIGHT, 1994 *apud* JESUS, 2008).

Segundo Bostelmann (2006), os sedimentos são constituídos basicamente por:

- Água intersticial que preenche os espaços entre as partículas, que equivale a aproximadamente 50% do volume do sedimento;
- Material inorgânico, rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes da erosão natural do material da crosta terrestre;
- Material orgânico;
- Material de origem antrópica.

Os sedimentos também podem ser definidos como as camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequência finamente granuladas, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos de água natural, como lagos, rios e oceanos (BAIRD, 2002).

3.1.2. Importância na Avaliação da Qualidade Ambiental

Os sedimentos desempenham papel importante na avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos, por indicar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu lançamento em águas superficiais.

A formação dos sedimentos tem sido alterada pela ação do homem, não sendo resultado apenas de processos naturais. O lançamento direto de efluentes industriais e municipais, além da erosão do solo causada pela construção de prédios e rodovias tem transformado o perfil dos sedimentos, tornando-o bem diferente daqueles presentes em ambientes naturais não perturbados. Tal compartimento aquático já não é mais considerado apenas um local de deposição de espécies químicas, mas sim um ambiente ativo que desempenha papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática (BEVILACQUA et al., 2009).

Durante todo o ciclo hidrológico, muito menos do que 1% dos poluentes permanecem solúveis na água, enquanto que mais de 99% dos mesmos ficam acumulados nos sedimentos, que são considerados os principais depósitos e carreadores de contaminantes em ambientes aquáticos. Diante de tal importância, a análise de sedimentos tem sido comumente utilizada para se estimar a qualidade dos corpos aquáticos e o índice de poluição das bacias hidrográficas (BARTOLI et al., 2012).

Os sedimentos são o local onde se depositam muitos produtos químicos, especialmente metais tóxicos e compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os pesticidas, substâncias estas consideradas tóxicas para a biota. Por esta razão, a proteção da qualidade do compartimento sedimentar é um componente do gerenciamento global da qualidade da água (BAIRD, 2002).

Os íons metálicos são considerados grandes impactantes do ecossistema aquático. Os fenômenos de acúmulo destas espécies nos sedimentos e a sua redistribuição para a coluna d'água qualificam o

compartimento sedimentar como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, por registrar em caráter mais permanente, os efeitos da contaminação (BELO et al., 2010).

3.1.2.1. Fatores de Mobilização de Metais em Sedimentos

Os sedimentos atuam como depósitos de metais em ambientes marinhos e de água doce. A capacidade de acúmulo de contaminantes que este compartimento possui, o torna uma das mais importantes ferramentas de avaliação do impacto ambiental em ecossistemas aquáticos (ARAIN et al., 2008).

Segundo Baird (2002), os metais podem ser fixados nos sedimentos por três vias: adsorção, complexação ou precipitação.

a) Adsorção sobre as superfícies das partículas minerais

Uma das formas de fixação dos metais em sedimentos é através da adsorção sobre as superfícies das partículas minerais como areia, silte e argila. De acordo com Lemes (2001), esse fenômeno está relacionado com o tamanho da partícula mineral, sendo observado que, com a diminuição do grão, as concentrações de nutrientes e contaminantes aumentam, fato este que tem feito muitos pesquisadores preferirem trabalhar com a fração de grãos finos do sedimento ($< 0,063$ mm).

A fração de granulometria mais fina possui maior capacidade de retenção de contaminantes devido às elevadas razões de área e superfície que partículas como argila e pequenos siltes possuem, o que resulta em uma grande capacidade de interação com íons e moléculas diversas, sendo a fração silto-argilosa de sedimentos superficiais, a que contém os principais carreadores geoquímicos tanto de origem natural, quanto antrópica, apresentando, conseqüentemente, as maiores concentrações de metais (FRANKLIN, 2010).

A Tabela 1 apresenta a classificação granulométrica comumente utilizada para caracterização física de sedimentos, baseada na escala granulométrica de Wentworth (1922) citada por CONAMA (2004).

TABELA 1 – Classificação granulométrica dos sedimentos

Classificação	Phi* (ϕ)	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

*Phi (ϕ): corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento

b) Complexação pela matéria orgânica

A principal fonte de matéria orgânica em águas naturais é a descarga de esgotos sanitários, o que se deve ao fato de não haver sistema de tratamento de esgotos na maioria dos municípios brasileiros. Dentre os grupos de substâncias orgânicas encontrados nos esgotos estão proteínas (40 a 60%), carboidratos (25 a 60%) e óleos e graxas (10%), além de outros compostos orgânicos sintéticos encontrados em menor quantidade como detergentes, pesticidas e fenóis (PIVELI & KATO, 2005).

A complexação de metais pelas substâncias húmicas das partículas orgânicas, é uma das vias de incorporação destas espécies em sedimentos. Conforme Baird (2002), os materiais húmicos têm uma grande afinidade pelos cátions de metais tóxicos, extraíndo-os do compartimento aquático por meio de processos de troca iônica. Este processo de complexação ocorre, em grande

parte, por meio da formação de complexos com os íons metálicos devido à interação destes com os grupos –COOH dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes nas substâncias orgânicas.

A matéria orgânica está intimamente ligada aos elementos Cu, Zn e Fe em sedimentos lacustres e ao Cu em sedimentos de rios. A matéria orgânica tem boa capacidade de adsorver metais tóxicos, podendo concentrar tais elementos no ambiente, impactando-o, ou também pode ser utilizada na remoção destes metais em ambientes contaminados. Uma importante propriedade física da matéria orgânica está associada com a textura fina dos sedimentos, que geralmente contém uma quantidade natural de material húmico derivado das transformações biológicas de plantas e restos de animais. Pelo fato do material húmico ser um dos responsáveis por aumentar a afinidade entre o sedimento e os metais, pode-se dizer que este material pode estar presente como uma discreta partícula ou como uma camada de partículas de argila (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981 *apud* LEMES, 2001; BONAI et al., 2009).

Segundo Bevilacqua et al. (2009) além do Cu, o Pb também apresenta forte interação com a matéria orgânica, podendo estes ser adsorvidos ou, principalmente, complexados, formando complexos com o material húmico.

c) Reações de precipitação

A precipitação dos metais nos sedimentos pode ocorrer na forma de sulfetos, carbonatos, hidróxidos ou fosfatos (BAIRD, 2002; SANTOS et al., 2008). A toxicidade para os organismos associados ao metal pode variar, mesmo tratando-se de sedimentos diferentes com a mesma concentração total de íons de um metal. Isso se deve, principalmente, pela presença de sulfetos nos sedimentos, os quais controlam a disponibilidade destes compostos. Alguns metais tóxicos, como o Hg, Cd e Pb, formam sulfetos muito insolúveis, os quais também podem ser formados por Ni e muitos outros metais (BAIRD, 2002).

3.1.2.2. Fatores de Remobilização de Metais para a Água

Além da capacidade de acumular elementos-traço, os sedimentos atuam como fonte de nutrientes e contaminantes que podem ser liberados para a coluna d'água por processos de difusão, ressuspensão, dragagem, entre outros (JESUS, 2008).

O estudo de metais tóxicos tem grande importância na avaliação da qualidade de ecossistemas aquáticos pelo fato desses elementos não serem naturalmente degradados, nem permanecerem fixados pelos sedimentos continuamente, podendo retornar para a coluna d'água quando alteradas algumas de suas condições ambientais, tais como pH, potencial redox, salinidade ou presença de quelantes orgânicos (LEMES, 2001; COTTA et al., 2006; SANTOS et al., 2008; BEVILACQUA et al., 2009; FERREIRA et al., 2010; Yu et al., 2010).

a) pH

O aumento da acidez da coluna d'água, geralmente provocado pelo aporte de despejos ácidos de fontes antrópicas e/ou pelas chuvas ácidas pode provocar a remobilização dos metais para a água. Com a queda do pH, pode ocorrer uma solubilização dos carbonatos e hidróxidos, que modifica o processo de dessorção de cátions metálicos devido à competição com os íons H^+ (ROCHA et al., 2004).

b) Potencial redox

O Fe e o Mn são elementos considerados carreadores de metais pelo fato destes poderem ser adsorvidos nos hidróxidos ou óxidos de ferro e manganês (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981 *apud* LEMES, 2001; SANTOS et al., 2008).

As mudanças do potencial redox, normalmente junto com a diminuição do potencial de oxigênio devido à eutrofização avançada, também são fatores

importantes, pois acarretam a dissolução parcial ou completa dos hidróxidos de ferro e manganês, levando, conseqüentemente, à liberação dos metais incorporados ou adsorvidos (LEMES, 2001).

c) Salinidade

O aumento da salinidade é outro fator que influencia na remobilização dos metais para a coluna d'água, pois a elevada concentração de sais (cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos) aumenta a competição por sítios de complexação entre estes cátions e os íons metálicos adsorvidos nas partículas sólidas (LEMES, 2001; ROCHA et al., 2004).

d) Presença de quelantes orgânicos

As substâncias orgânicas são capazes tanto de complexar os metais que podem estar adsorvidos nas partículas sólidas, aumentando sua solubilidade, quanto alterar a disponibilidade destes para a vida aquática, fato este que pode ser influenciado pelo aumento do uso de agentes naturais e sintéticos (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981 *apud* LEMES, 2001).

3.1.3. Elementos-Traço

Os elementos-traço são os elementos químicos que ocorrem na natureza, de um modo geral, em pequenas concentrações, não ultrapassando 0,1% (1000 mg Kg⁻¹). A denominação “elementos-traço” relaciona-se com sua abundância e inclui elementos de diferentes propriedades químicas, podendo ser relacionada tanto para metais quanto não metais (ESTEVES, 2011).

Segundo Lemes (2001) os elementos em nível de traços são aqueles com concentrações que variam entre 0,01 e 100 µg L⁻¹, enquanto que os ultra-traços, são os elementos com concentração abaixo de 0,01 µg L⁻¹.

Alguns elementos-traço como Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Mo e B são essenciais aos seres vivos, ainda que em pequenas concentrações. Outros elementos, como Hg, Pb, Cd, Ag, Cr, Ni e Sn, pelo contrário, não têm nenhuma função biológica conhecida e são geralmente tóxicos a uma grande variedade de organismos. Os elementos-traço essenciais aos organismos podem tornar-se tóxicos, quando em altas concentrações (ESTEVES, 2011).

Os metais e não metais podem estar presentes nos mais variados compartimentos, tais como solo, água, ar, sedimento e organismos vivos, podendo atuar como elementos essenciais (micronutrientes) ou como contaminantes (QUINÁGLIA, 2006).

As características gerais, os usos, as principais fontes de origem no meio ambiente e a toxicidade dos elementos-traço abordados neste estudo e que são freqüentemente citados na literatura são apresentados a seguir.

- Alumínio (Al): considerado o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. O alumínio e seus sais são usados no tratamento da água, como aditivo alimentar, na fabricação de latas, telhas, papel alumínio, na indústria farmacêutica, etc. Pode atingir a atmosfera como material particulado por meio da suspensão de poeiras dos solos e também da combustão do carvão. Não existem indicações de toxicidade aguda por via oral, apesar da ampla ocorrência em alimentos, água potável e medicamentos (CETESB, 2009).
- Antimônio (Sb): é um metalóide raramente encontrado na natureza. É um elemento usado na tecnologia de semicondutores para detectores infravermelhos, diodos e ligas, usado para aumentar a dureza e força mecânica do chumbo, baterias, armas, maçanetas, soldas, utilizado como camada protetora para inibir a corrosão, entre outros usos. Sua inalação pode provocar alterações cardíacas, renais e hepáticas. É um elemento altamente móvel nos solos, enquanto que quando presente nas águas é rapidamente adsorvido nos sedimentos (QUINÁGLIA, 2006).

- Arsênio (As): é um metalóide relativamente comum, que pode estar presente na água, ar, solo, plantas e em organismos vivos em concentrações de partes por bilhão a partes por milhão (EISLER, 2000). As fontes de arsênio para o ambiente são decorrentes do uso de pesticidas, de sua emissão durante a mineração e fundição de ouro, chumbo, cobre e níquel (pois ocorre habitualmente nestes minérios), da produção de ferro e aço, e da combustão de carvão, do qual é um contaminante. O arsênio também é um elemento presente em compostos usados na preservação da madeira. Sua ingestão por meio da água, especialmente da subterrânea, é a principal fonte de arsênio para a maioria das pessoas. Em muitos alimentos existem níveis secundários de arsênio e, efetivamente, uma quantidade traço deste elemento é essencial para a boa saúde das pessoas. É um elemento carcinogênico para os seres humanos. Sua inalação e, provavelmente, também ingestão, podem causar câncer de pulmão. A ingestão de arsênio causa câncer de pele e de fígado, podendo causar também, câncer de bexiga e de rins (BAIRD, 2002). O arsênio é encontrado naturalmente na água associado a ambientes geoquímicos como os sedimentos (QUINÁGLIA, 2006).
- Bário (Ba): é um metal utilizado nas indústrias da borracha, têxtil, cerâmica, farmacêutica, entre outras, além de ser utilizado na extração da bauxita. Além disso, seus sais são importantes industrialmente na elaboração de cores, fogos de artifício, fabricação de vidros, inseticidas, etc. É um elemento essencial ao homem e em elevadas concentrações causa efeitos no coração, no sistema nervoso, constrição dos vasos sanguíneos, elevando a pressão arterial, podendo levar rapidamente à morte, dependendo da dose e da solubilidade do sal de bário (CETESB, 2009).
- Berílio (Be): é utilizado em indústrias nucleares como fonte de nêutrons, fabricação de ligas de Cu-Be para uso em contatos elétricos, molas para relógios, eletrodos, interruptores, material utilizado na

indústria aeroespacial (satélites e mísseis), tubos fosforescentes de televisores e em ligas de alta resistência à tração e à fadiga. O berílio é altamente permeável aos raios-X, sendo transparente às radiações microondas. Seus compostos estão associados com lesões nos pulmões e ossos. Há uma evidência limitada de que se estiver presente na água de abastecimento público, pode ser uma via de risco de câncer (QUINÁGLIA, 2006).

- Boro (B): é um metalóide que ocorre naturalmente em depósitos concentrados do mineral bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). As fontes de boro no ambiente são por meio de rejeitos de lavanderia, de produtos agrícolas e fertilizantes, da combustão do carvão, de atividades de mineração e processamento, da produção de vidros e cerâmicas, dentre outras. O boro é um elemento-traço essencial para o crescimento e desenvolvimento de algumas espécies de plantas, sendo utilizado como micronutriente na agricultura. Elevados níveis naturais de boro no ambiente podem estar associados com sedimentos marinhos, fontes térmicas, grandes depósitos de minerais de boro, água do mar e algumas águas subterrâneas (EISLER, 2000). A intoxicação por boro na forma de bórax causa medo de descer escadas, ladeiras ou rampas, salivação, náuseas, vômitos, cólicas, insuficiência renal com perda de albumina, sangue pela urina, etc. A intoxicação por ácido bórico causa diabetes, frio generalizado, eritema do tronco e membros superiores e edema ao redor dos olhos, etc (QUINÁGLIA, 2006).
- Cádmio (Cd): é um metal relativamente raro na crosta terrestre. É utilizado em galvanoplastia, na produção de pigmentos, na fabricação de estabilizadores de plásticos, além de ser utilizado na indústria eletrônica em baterias cádmio-níquel dos telefones celulares, além de outras baterias e pilhas recarregáveis. A emissão de Cd para o ambiente ocorre através de fumos e poeiras deste elemento, em meios industriais e de incineração de plásticos e outros materiais que o utilizam como pigmento ou estabilizante, além de ser obtido também através de fertilizantes, queima de combustíveis fósseis e descargas de

águas residuais urbanas e lamas. Este elemento é um dos metais mais tóxicos, que em concentrações suficientes (de 0,8 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$), é tóxico para todas as formas de vida, incluindo microorganismos, plantas maiores, animais e homem (EISLER, 2000). Segundo resumos *on line* da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, *United States Environmental Protection Agency* - USEPA) a exposição ao cádmio pode causar uma série de efeitos nocivos à saúde. Ingerir algum alimento ou água com elevado nível de cádmio pode irritar severamente ou apenas incomodar o estômago, além de causar vômitos e diarreia. A aspiração de altas concentrações deste metal pode causar graves irritações pulmonares, podendo levar à morte. Entretanto, a maior preocupação está na exposição a baixas doses por longos períodos, que pode danificar os rins. Embora estas doses não causem risco de vida, pode haver formação de pedras nos rins e danos ao esqueleto, podendo ser doloroso e debilitante. O cádmio e alguns de seus compostos são considerados prováveis ou suspeitos carcinogênicos.

- Chumbo (Pb): é um elemento conhecido desde a Antiguidade, usado na Roma Antiga em recipientes de água, canalização e utensílios domésticos, além também de ser adicionado em vinhos como flavorizante. O chumbo pode ser encontrado no ambiente sob duas formas iônicas mais estáveis, Pb^{2+} e Pb^{4+} , porém o Pb^{2+} , seus compostos e complexos são os que ocorrem com maior frequência na natureza, sendo a forma iônica mais tóxica do que a forma de complexos inorgânicos. É um poluente ambiental extremamente tóxico e penetrante (MACÊDO, 2006). O chumbo está presente no ar, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos, sendo também utilizado na fabricação de baterias, tintas, esmaltes, inseticidas, vidros, ligas metálicas, entre outros. Sua presença no ambiente ocorre devido à deposição atmosférica ou lixiviação do solo. A ingestão de alimentos e bebidas contaminados é a principal fonte de chumbo para o organismo humano. Sua exposição pode afetar quase todos os órgãos e sistemas

do corpo, sendo o mais sensível o sistema nervoso, tanto em adultos quanto crianças. A exposição aguda causa sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrintestinal, vômitos e diarreias, enquanto que a exposição prolongada causa efeitos renais, cardiovasculares, neurológicos, nos músculos e ossos, entre outros. O chumbo é um elemento cumulativo no organismo, que provoca um envenenamento crônico chamado saturnismo (CETESB, 2009).

- Cobalto (Co): é utilizado na fabricação de ímãs, instrumentos e ferramentas de alta velocidade e de serviço pesado, em ligas de corte, no aço inoxidável e na eletrodeposição de metais. O cobalto radioativo ^{60}Co é útil para radioterapia e como traçador. A intoxicação por este elemento pode causar dores abdominais, vômitos, náuseas, alterações na tireóide e no pâncreas, lesões cardíacas e distúrbios circulatórios. O contato com a pele ou sua inalação pode provocar irritações. É um possível elemento com potencial cancerígeno. Quando insuficiente no organismo, pode causar anemia, falta de apetite, parada do crescimento, irritabilidade e falta de concentração (QUINÁGLIA, 2006).
- Cobre (Cu): é um metal cujas três principais fontes minerais são a calcocita (Cu_2S), calcopirita (CuFeS_2) e a malaquita [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$] (EISLER, 2000). Ocorre em águas naturais em pequenas concentrações. Maiores teores são decorrentes de sua utilização como algicida, lançamento de despejos industriais (principalmente das atividades de mineração e fundição) e do desgaste de canalização de cobre (LEMES, 2001). O cobre é essencial para diversas funções orgânicas, como a mobilização do ferro para a síntese da hemoglobina, a síntese do hormônio da adrenalina e a formação dos tecidos conjuntivos. Sua deficiência em organismos humanos é caracterizada pela anemia, provocada pela síntese deficiente de hemoglobina, enquanto que seu excesso leva a vômitos, hipotensão, icterícia, coma e até mesmo à morte (MACÊDO, 2006).

- Cromo (Cr): as principais formas químicas em que aparece são Cr (VI), considerada tóxica e Cr (III), considerada nutriente essencial. Os compostos de Cr (III) são utilizados como pigmentos e curtimento de couro, enquanto que os de Cr (VI) são largamente empregados em indústrias químicas, especialmente em galvanoplastias, onde a cromeação é um dos revestimentos de peças mais comuns (EISLER, 2000; PIVELI & KATO, 2005). O Cr (III) é um elemento essencial para o metabolismo da glicose, proteínas e gordura de mamíferos, e os sinais de deficiência em humanos são a perda de peso e a tolerância diminuída à glicose. Já os compostos de Cr (VI) são corrosivos, produzindo reações alérgicas na pele logo após o contato, independente da dose. Concentrações elevadas acarretam ulcerações na pele, perfurações no trato respiratório e irritação no trato gastrointestinal (MACÊDO, 2006).
- Ferro (Fe): é um elemento muito freqüente na crosta terrestre, por isso seus compostos são encontrados em todos os corpos d'água, mesmo que em concentrações muito reduzidas. É um micronutriente indispensável para o metabolismo dos seres vivos (ESTEVES, 2011). O ferro ocorre na natureza na forma elemental (Fe^0), mas a maior parte ocorre na forma combinada com o oxigênio, silício e enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. É encontrado em vários alimentos como leite, carnes em geral, gema do ovo, feijão, fígado, germe de trigo, algas marinhas, verduras, levedo e melado. As atividades humanas que liberam ferro para o ambiente são diversas, dentre elas estão as indústrias de aço, ligas em geral, soldas, magnéticos, transformadores elétricos, catálise de amônia, fabricação de máquinas, trilhos e atividades de mineração. Além disso, pode ser disposto no ambiente por meio do uso de lodo de esgoto, liberação de resíduos sólidos sobre superfícies e pelo uso excessivo de fertilizantes. O ferro e seus compostos não são considerados tóxicos, porém quando em doses elevadas podem causar dores abdominais, palidez, cansaço, sonolência, vômitos, diarreias e colapso cardiovascular. O

excesso de ferro pode causar fibrose generalizada de órgãos internos, pigmentação bronzada da pele, diabetes e fibrose pancreática. É um elemento considerado essencial para o organismo, sendo o núcleo central da hemoglobina (na forma de Fe^{2+}), com 70% de todo o ferro presente no corpo humano. Os sais de ferro II são recomendados, em quantidades adequadas, para o combate à anemia, cansaço, dores ósseas e nanismo (QUINÁGLIA, 2006).

- Fósforo (P): é considerado um macronutriente, pois, assim como o nitrogênio, é um dos principais nutrientes para os processos biológicos, sendo exigido em grandes quantidades pelas células. É um elemento que aparece em águas naturais devido, principalmente, às descargas de esgotos sanitários, que apresentam como constituintes majoritários, a matéria orgânica fecal e os detergentes em pó. Além disso, outras fontes antrópicas para o ambiente são os efluentes de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínio, além das águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas. O maior problema causado pelo excesso de fósforo no ambiente são os processos de eutrofização das águas naturais (CETESB, 2009).
- Manganês (Mn): é um metal que está presente em quase todos os tipos de solos, ocorrendo naturalmente em águas superficiais e subterrâneas. As fontes antrópicas de manganês para o ambiente decorrem de seu uso nas indústrias de aço, ligas metálicas, baterias, vidros, oxidantes para limpeza, fertilizantes, vernizes, suplementos veterinários, entre outros usos (CETESB, 2009). O manganês é um elemento essencial para o organismo humano, porém a exposição a altas concentrações pode causar efeitos graves. Sua inalação pode acarretar distúrbios mentais e emocionais, além da perda da agilidade em movimentos. A ingestão de água potável contaminada por manganês pode ser a responsável por sintomas de fraqueza, rigidez muscular e tremor das mãos (MACÊDO, 2006).

- Mercúrio (Hg): O mercúrio é um metal extremamente tóxico ao homem. É um elemento usado na produção eletrolítica do cloro, em termômetros, barômetros, lâmpadas fluorescentes, equipamentos elétricos, amálgamas e como matéria prima para compostos de mercúrio. No Brasil, é largamente utilizado em garimpos para extração do ouro, uma atividade extremamente impactante ao meio ambiente. As principais fontes antrópicas para o meio aquático são as indústrias cloro-álcali de células de mercúrio, vários processos de mineração e fundição, efluentes de estações de tratamento de esgotos, indústrias de tintas, entre outras. É um elemento tóxico, letal com doses de 3 a 30 gramas. Apresenta efeito cumulativo no organismo, podendo provocar lesões cerebrais. A principal via de exposição é por ingestão de alimentos. A intoxicação aguda pode provocar náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, danos nos ossos, podendo levar à morte em 10 dias, enquanto que a intoxicação crônica afeta as glândulas salivares, os rins e as funções psicológicas e psicomotoras (CETESB, 2009). O metilmercúrio (CH_3Hg^+) é a forma mais perigosa do mercúrio, seguida pelo vapor do elemento. A maior parte do mercúrio presente em seres humanos encontra-se na forma de metilmercúrio, e quase todo o composto procede do peixe que compõe nossa dieta alimentar (BAIRD, 2002).
- Molibdênio (Mo): O molibdênio é considerado um micronutriente essencial para os organismos vivos, que tem papel fundamental na atividade da enzima xantina oxidase, uma flavoproteína Fe-Mo. É um elemento rotineiramente adicionado a solos, plantas e águas, para atingir os efeitos de enriquecimento ou de equilíbrio. O molibdênio é um elemento relativamente raro que é utilizado principalmente nas indústrias de aeronaves e armas. É bastante utilizado também na fabricação de produtos de alta resistência, como nas ligas de aço, na produção de tubos de raios-X, catalisadores, pigmentos, reagentes químicos, fertilizantes, entre outros usos. As fontes antrópicas de molibdênio para o ambiente incluem a queima de combustíveis fósseis,

além das atividades de fundição, mineração e fresagem do aço, cobre e urânio, bem como do molibdênio. É considerado um dos elementos-traço essenciais para o organismo humano, podendo ter propriedades anticancerígenas, além de auxiliar na prevenção de cáries dentárias. O excesso de molibdênio pode causar fraqueza generalizada, fadiga, dor de cabeça, irritabilidade, falta de apetite, dores nas articulações e músculos, perda de peso, pele avermelhada e úmida, tremores das mãos, tontura, entre outros sintomas (EISLER, 2000).

- Níquel (Ni): é um metal utilizado em processos de galvanoplastia, na fabricação de aço inoxidável, na manufatura de baterias Ni-Cd, moedas, pigmentos, entre outros usos. As fontes antrópicas deste elemento para o ambiente são, principalmente, a queima de combustíveis, além da mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. O efeito adverso mais comum da exposição ao níquel é a reação alérgica, podendo também causar irritação gástrica caso haja ingestão de doses elevadas (CETESB, 2009). O níquel é um elemento essencial, em pequenas doses, para os seres humanos, visto que é responsável pela catálise de um grande número de sistemas enzimáticos, fosfatase, amilase pancreática, etc, reforça a ação da insulina, além de existirem indícios de sua participação nos processos bioquímicos das proteínas e ácidos nucleicos. Sua deficiência pode causar degeneração do fígado, distúrbios no crescimento e reprodução, prejuízo na utilização do ferro e diminuição das concentrações de cálcio e magnésio e aumento das concentrações de cobre e zinco no fêmur. (QUINÁGLIA, 2006).
- Potássio (K): é um elemento encontrado em baixas concentrações nas águas naturais visto que as rochas que o contêm são relativamente resistentes às ações do tempo. As fontes antrópicas de potássio para as águas doces são decorrentes das descargas industriais e de áreas agrícolas, visto que seus compostos são largamente utilizados na

indústria e em fertilizantes para a agricultura. É um elemento nutricional essencial para a biota aquática (CETESB, 2009).

- Prata (Ag): é muito utilizada em indústrias fotográficas, operações de fundição, produção de baterias, moedas, jóias, utensílios de cozinha, dentre outros. Na medicina, os sais de prata são utilizados como produtos cáusticos, germicidas, anti-sépticos e adstringentes. A exposição excessiva e prolongada a prata e aos seus sais, seja por contato com a pele, inalação ou ingestão, pode provocar uma doença chamada *argiria*, caracterizada por causar mudança de cor da pele para uma coloração cinza-azulada (EISLER, 2000).
- Selênio (Se): O selênio é um elemento que apresenta importância bioquímica, tanto como elemento benéfico ou essencial para humanos e algumas espécies de plantas e animais, quanto tóxico, dependendo das concentrações e formas químicas em que está presente no ambiente. Este elemento é liberado para o ambiente em decorrência de atividades humanas, que incluem a queima de combustíveis fósseis e a fundição de metais, bem como por intemperismo de rochas naturais. É considerado um nutriente essencial que constitui parte integrante da enzima glutathione peroxidase, podendo ter papel importante em outros compostos biologicamente ativos, especialmente na vitamina E e nos aminoácidos sulfurados. O selênio pode favorecer ou afetar o crescimento, a sobrevivência e a reprodução de vários organismos vivos, incluindo humanos. Sua deficiência é considerada por alguns pesquisadores como uma ameaça maior para a saúde do que seu envenenamento. A deficiência deste elemento pode levar a uma suscetibilidade ao câncer, artrite, hipertensão, doenças do coração e há possibilidade de doenças periodontais e catarata (EISLER, 2000). Enquanto que seu excesso causa tristeza e melancolia, dores de cabeça, impotência, acne e selenose (queda de cabelo e unha) (QUINÁGLIA, 2006).

- Sódio (Na): é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, sendo encontrado em todas as águas naturais na forma iônica Na^+ pelo fato de seus sais serem altamente solúveis em água. É encontrado também em plantas e animais por ser um elemento ativo para os organismos vivos. Sua concentração nas águas pode aumentar em decorrência de lançamentos de esgotos domésticos, efluentes industriais e do uso de sais em rodovias para controlar neve e gelo, principalmente em países da América do Norte e Europa. É um elemento comumente medido em águas utilizadas para dessedentação de animais ou para agricultura, particularmente na irrigação, pois quando seu teor eleva-se em certos tipos de solo, sua estrutura pode ser degradada pelo restrito movimento da água e o crescimento das plantas pode ser afetado (CETESB, 2009).
- Titânio (Ti): é um elemento presente em cinzas de carvão e plantas, além de quase sempre presente em rochas ígneas. As fontes antrópicas deste elemento para o ambiente são as indústrias aeroespaciais, ligas Mo-Fe-Mn-Al, estruturas metálicas substituindo o aço, fabricação de tintas, próteses dentárias, pinos de fraturas, pastas de dentes e indústrias de cosméticos. A inalação deste elemento na forma de pó pode causar problemas respiratórios, e alguns de seus compostos orgânicos provocam câncer e ejaculação precoce (QUINÁGLIA, 2006).
- Vanádio (V): é um elemento que pode ser encontrado em baixas concentrações em alguns elementos como feijão de soja, ovos, aveia, azeite, peixes, vários tipos de grãos, maçãs, semente de girassol, entre outros. É um elemento que pode ser liberado para o ambiente por meio de indústrias nucleares e de aviação, fabricação de aço, fabricação de cerâmicas, catalisador na produção de ácido sulfúrico, anilina negra, entre outras. Se for inalado em concentrações altas, pode causar bronquite e pneumonia. Pode causar irritação dos pulmões, garganta, olhos e cavidades nasais, doenças cardiovasculares, inflamação de

estômago e intestinos, lesões no sistema nervoso central, sangramento do fígado e rins, lesões na pele, dores de cabeça, além de outros efeitos. É um elemento que pode ser encontrado no meio ambiente, especialmente nas algas, plantas, invertebrados, peixes e muitas outras espécies (QUINÁGLIA, 2006).

- Zinco (Zn): é um elemento-traço essencial para os seres humanos, visto que atua na atividade da insulina e de diversos compostos enzimáticos. A carência de zinco pode levar ao atraso no crescimento dos animais e quando ingerido em concentrações muito elevadas, o que é extremamente raro, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano. É utilizado na fabricação de ligas e latão, na galvanização do aço, na borracha como pigmento branco, em suplementos vitamínicos, em protetores solares, desodorantes e xampus, entre outros usos. Concentrações elevadas de zinco podem ocorrer em água de torneira devido à dissolução do metal das tubulações (CETESB, 2009).

3.1.4. Metais Ambientalmente Disponíveis

Os metais ambientalmente disponíveis são aqueles que estão associados às frações mais lábeis ou reativas dos sedimentos, podendo ser facilmente liberados diante de alterações nas condições ambientais da coluna d'água. Apesar de nem todos os elementos químicos analisados neste estudo serem metais, pequena parte pertence à classe dos semimetais (B, Si, As e Sb) e à classe dos não metais (P e Se), por conveniência, neste trabalho, serão todos chamados de metais ambientalmente disponíveis.

Segundo Cotta et al. (2006), as condições ambientais que podem disponibilizar os metais acumulados em sedimentos de lagos e rios para a coluna d'água são reações de oxirredução, ou processos de ressuspensão de

origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) ou humanas (dragagem e navegação).

Os metais ambientalmente disponíveis são aqueles que estão comumente ligados aos sedimentos por associações fracas e que podem ser facilmente rompidas pela biota. Estes compostos podem ser de origem natural ou antrópica, e estão associados às fases consideradas mais instáveis e reativas do sedimento, sendo sua determinação de fundamental importância pelo fato de dar uma noção do potencial poluente dos metais contidos no sedimento, além dos índices de contaminação mais recentes (LEMES, 2001; SNAPE et al., 2004).

Os métodos de lixiviação utilizados para solubilizar os metais presentes em matrizes ambientais como em amostras de solos e sedimentos, baseiam-se nas piores condições ambientais, sendo estas capazes de extrair os metais ambientalmente disponíveis, sem atacar a fração detrítica altamente resistente, composta principalmente por óxidos de Al e Si (BOSTELMANN, 2006).

A solubilização das amostras de sedimento é uma etapa fundamental em estudos de quantificação de metais, visto que na maioria das técnicas espectroscópicas, dentre elas a Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS: *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), a Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS: *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), normalmente é utilizada a introdução de soluções, por isso a necessidade da solubilização de amostras sólidas.

Dentre os procedimentos analíticos de tratamento de amostras de sedimento reportados na literatura, estão os métodos de extração seqüencial, em que são utilizados diferentes tipos de ácidos e concentrações, e de extração simples, em que apenas um tipo de ácido é aplicado.

Os métodos analíticos de extração seqüencial ou seletiva são muito utilizados quando o objetivo do estudo é avaliar a distribuição dos metais nas

diferentes frações que compõem o sedimento, para assim determinar a proporção de metal que está associada a cada fase geoquímica do compartimento. Tais métodos consistem em submeter o sedimento sob condições de extração em etapas cada vez mais energéticas (tipos de reagente, concentração, tempo e temperatura) (BEVILACQUA et al., 2009).

Os procedimentos analíticos desenvolvidos por Tessier et al. e modificados por Förstner são os mais utilizados na literatura (LEMES, 2001). A Tabela 2 resume um método de extração seqüencial utilizado recentemente por Bevilacqua et al. (2009), e que foi baseado nos estudos de Kersten e Förstner (1986, 1987).

TABELA 2 – Esquema de extração seletiva em sedimentos

Fração	Condições
Trocável	Acetato de amônio (pH 7)
Ligada a carbonatos	Acetato de sódio 1 M
Facilmente redutível	NH ₂ OH.HCl 0,01 M (pH 2)
Moderadamente redutível	H ₂ C ₂ O ₄ /(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M (pH 3)
Matéria orgânica e sulfetos	H ₂ O ₂ 30% em HNO ₃ 0,02 M e acetato de amônio
Residual	HNO ₃

Fonte: BEVILACQUA et al., 2009

Outra forma de solubilização de metais em amostras de sedimento é por meio do método de extração simples, em que um tipo de ácido ou uma mistura de dois ou três ácidos diferentes são utilizados. Esse tipo de solubilização divide-se entre os procedimentos de digestão total e de digestão parcial.

O procedimento de digestão total geralmente utiliza como principal reagente o ácido fluorídrico, considerado um ácido extremamente forte e tóxico.

De acordo com Aguiar et al. (2007), a digestão total pode incluir uma mistura dos ácidos nítrico, fluorídrico e clorídrico, que é capaz de solubilizar os elementos associados à todas as frações geoquímicas do sedimento, tanto as consideradas frações potencialmente lábeis, quanto à última fração, que está associada à estrutura cristalina dos minerais. Apesar deste tipo de solubilização ser considerado bastante eficiente, é também um método perigoso, pois o ácido fluorídrico é um reagente que requer bastante segurança e prevenção em seu manuseio e descarte.

Já o método de digestão parcial mostra-se eficiente para a extração de metais, em sedimentos, das frações mais facilmente disponíveis (AGUIAR et al., 2007). A extração parcial é considerada por Snape et al. (2004) uma alternativa simples, relativamente segura, que consegue atingir as fases lábeis do sedimento, identificando os metais ambientalmente disponíveis.

Segundo estudos de Yu et al. (2010), quando os metais são encontrados nas frações residuais do sedimento, estes podem ser considerados elementos seguros ambientalmente, enquanto que os metais nas frações não residuais, frações mais reativas do sedimento, estes são instáveis sob as condições ambientais naturais, podendo ser solubilizados diante de certas alterações. A avaliação da concentração total dos metais pode ser considerada insuficiente para a estimativa de um impacto ambiental causado por sedimentos contaminados visto que o comportamento ambiental dos metais depende de suas formas químicas específicas e de seu estado de ligação.

Para Simpson (2005), avaliar os metais na fração ambientalmente disponível do sedimento é o mais importante na avaliação da qualidade deste compartimento, sendo estes elementos os que podem ser facilmente extraídos com ácido diluído frio. Procedimentos de digestão forte, como os que utilizam microondas com água régia ou ácido fluorídrico, não são considerados necessários para a maior parte da avaliação da qualidade de sedimentos.

Os procedimentos de digestão parcial variam entre a utilização de reagentes como água-régia, ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), além de

outros, e também entre o uso de aquecimento convencional, aquecimento por fornos de microondas ou extração em temperatura ambiente (extração a frio).

O método de digestão parcial com água-régia é utilizado, por exemplo, por Aguiar et al. (2007), que também fazem uso de aquecimento em banho-maria. Tais autores verificam que é possível caracterizar a geoquímica dos metais em sedimentos marinhos carbonáticos, de forma semelhante a uma digestão total, sendo eficiente por diminuir o tempo de análise e a descarga de efluente laboratorial perigoso, muito reativo e ácido.

A avaliação dos metais ambientalmente disponíveis é fundamental em estudos ambientais porque esta é a fração comumente tóxica para a biota, e que pode causar algum impacto no ecossistema (SNAPE et al., 2004).

A extração parcial ácida de sedimentos é uma ferramenta simples e efetiva, comumente utilizada para avaliar a contaminação, a origem e a disponibilidade de metais em ambientes aquáticos, sendo também importante para avaliar os possíveis riscos decorrentes dos processos de dragagem do material. Já os processos de solubilização total dos sedimentos, por outro lado, tem um significado ecotoxicológico limitado, pois incluem frações em que os metais associados dificilmente são liberados para a coluna d'água ficando disponíveis para os organismos (BETTIOL, et al., 2008).

Snape et al. (2004) consideram o uso de HCl 1 M à temperatura ambiente um método eficaz para disponibilizar o material antropogênico, fornecendo uma avaliação mais sensível do contaminante, se comparado com o uso de ácido fluorídrico. Conforme os estudos, o HCl 1 M é um reagente adequado pois tem a capacidade tampão suficiente para dissolver carbonatos, ao mesmo tempo que tem um impacto limitado sobre argilas residuais e sulfetos, correspondendo bem com dados ecotoxicológicos. Além disso, muitos guias internacionais de qualidade de sedimento também recomendam o uso do HCl 1 M para pesquisas regionais, como ocorre na Austrália e Nova Zelândia.

Townsend et al. (2009) também recomendam o uso de HCl 1 M, considerado como um poderoso e sensível método de extração parcial para

avaliar a contaminação causada por Pb em sedimentos marinhos. Segundo os autores, uma digestão total com ácido fluorídrico oferece uma dissolução completa do sedimento, que é capaz de solubilizar tanto os metais de origem antropogênica quanto os de origem geogênica. A análise apenas dos elementos antropogênicos, realizada com o uso de HCl 1 M, pode fornecer uma avaliação mais sensível do contaminante, oferecendo uma maior discriminação entre sedimentos impactados e não impactados.

Alguns autores fazem uso de ácido clorídrico, porém em concentrações menores. Fiszman et al. (1984) e Lemes (2001) consideram o uso de HCl 0,1 M uma maneira eficiente de disponibilizar os metais presentes nas fases orgânicas e inorgânicas do sedimento, com um mínimo ataque à matriz. Cotta et al. (2006) também utilizam HCl 0,1 M como uma maneira de solubilizar as amostras de sedimento para determinação dos metais ambientalmente disponíveis, enquanto que para a extração dos metais pseudo-totais, é utilizado HNO_3 concentrado.

As extrações com ácidos diluídos a frio simulam processos de remoção de metais das frações mais reativas dos sedimentos, sendo uma importante ferramenta para avaliar a mobilidade destes elementos. Esta abordagem é particularmente interessante quando o ambiente se encontra fortemente impactado, sendo muito utilizada também para o diagnóstico de ambientes recém-contaminados. O uso de HCl 0,1 M é bastante importante para se estimar a fração dos metais lábeis, móveis, ou também considerados ambientalmente disponíveis, além de poder determinar a qualidade de sedimentos (BEVILACQUA et al., 2009).

Quanto ao uso de aquecimento com forno de microondas, o método SW-846-3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA, objetiva uma digestão parcial usando HNO_3 concentrado ou uma mistura de HNO_3 e HCl concentrados, com aquecimento por forno de microondas, sendo este considerado um método de extração dos metais ambientalmente disponíveis por lixiviação natural ou processos biológicos (USEPA, 2007).

Bettiol et al. (2008) comparam o uso de HCl 1 M e de HNO_3 8 M como soluções para extração parcial de sedimentos, e suas aplicações sob temperatura ambiente, aquecimento convencional ou aquecimento por forno de microondas.

Os autores constataram que a extração com HCl 1 M em temperatura ambiente tem uma limitação devido à incompleta solubilização do mineral, que não atinge a fração residual do sedimento, representando uma técnica adequada para identificar os metais de origem antropogênica, bem como para avaliar o potencial de disponibilidade dos metais. A extração com HNO₃ 8 M e aquecimento por forno de microondas foi considerada como uma alternativa para os métodos mais complexos de digestão total, pois fornece uma boa estimativa do teor de metais, produzindo uma eficiente solubilização do sedimento, não atingindo apenas a matriz de silicato do compartimento.

O aquecimento convencional pode ser realizado em chapa ou manta de aquecimento, banho-maria, bloco digestor, estufa, bico de Bunsen, entre outros. Este procedimento é de simples execução, fácil monitoramento e custo operacional relativamente baixo, porém possui várias desvantagens frente ao aquecimento utilizando forno de microondas que são: variação da concentração dos ácidos, quando aquecidos em sistema aberto, maiores riscos de contaminação devido ao contato com o ar, variações na temperatura quando utilizadas chapas ou mantas aquecedoras e, principalmente, perda de alguns elementos voláteis como As, Se e Hg (QUINÁGLIA, 2006).

O uso de fornos de microondas é bastante recomendado como fonte de aquecimento em processos de solubilização de amostras pela alta eficiência de extração e menor tempo requerido (BETTIOL et al., 2008). Sua maior rapidez ocorre pelo fato do calor gerado pelo aquecimento acontecer de dentro da solução para fora, ao contrário do sistema convencional em que primeiramente o recipiente deve ser aquecido e somente depois, a solução (QUINÁGLIA, 2006).

Pelo fato de existir um amplo leque de reagentes extratores reportados na literatura com a finalidade de extrair parcialmente os metais de amostras de sedimento, neste estudo foi realizada uma comparação entre dois procedimentos diferentes, um adotando HCl diluído “a frio” e outro utilizando HNO₃ concentrado e aquecimento por forno de microondas, sendo este procedimento baseado no método USEPA 3051A, ambos com a finalidade de disponibilizar os metais ambientalmente disponíveis presentes no sedimento.

3.1.5. Valores Orientadores da Qualidade de Sedimento

O sedimento desempenha um papel fundamental na detecção da poluição das águas por metais, podendo indicar a presença e concentração destes compostos. Este compartimento não atua apenas como um ambiente de deposição de espécies químicas, mas também atua ativamente na redistribuição destas espécies à biota aquática. Por meio do sedimento é possível determinar contaminantes que não são naturalmente degradados, nem mesmo permanentemente fixados por ele, podendo ser disponibilizados para a coluna d'água, dependendo das características físico-químicas do ambiente, afetando, com isso, a qualidade deste meio (BEVILACQUA et al., 2009).

Os ecossistemas aquáticos têm sido alvo de vários níveis de contaminação decorrentes do lançamento de substâncias químicas como consequência das atividades humanas. Por integrar uma fonte de poluição, os sedimentos contaminados representam riscos potencialmente significantes para a saúde da biota aquática (CCME, 1995).

Em virtude disto, é de fundamental importância a adoção dos valores orientadores de qualidade de sedimentos – SQGs (do inglês, *Sediment Quality Guidelines*), que são valores numéricos que fornecem informações a respeito da relação entre os níveis de concentração dos poluentes no sedimento e a probabilidade de efeitos adversos para os organismos expostos a estes contaminantes (SILVÉRIO, 2003).

Os valores orientadores podem ser utilizados como uma avaliação inicial, sendo possível determinar a presença ou não dos contaminantes em níveis tóxicos, além de serem utilizados para identificar áreas contaminadas e contaminantes de interesse em locais específicos (QUINÁGLIA, 2006). Estes valores têm caráter meramente orientador na busca de evidências da presença de contaminantes em concentrações capazes de causar efeitos deletérios, sobretudo com relação à toxicidade para a biota (CETESB, 2006).

Os valores orientadores da qualidade de sedimentos são fornecidos por vários órgãos ambientais internacionais. Neste estudo os níveis de concentração obtidos foram comparados com os valores estabelecidos pelo órgão ambiental do Canadá, o Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente – CCME (do inglês *Canadian Council of Ministers of the Environment*), que fornece valores para metais tóxicos e compostos orgânicos. Na Tabela 3 são apresentados os valores orientadores canadenses para os metais.

TABELA 3 – Valores orientadores utilizados pelo Canadá para metais em sedimentos de água doce (base seca)

Metais	ISQG (mg Kg ⁻¹)	PEL (mg Kg ⁻¹)
Arsênio	5,9	17
Cádmio	0,6	3,5
Chumbo	35	91,3
Cobre	35,7	197
Cromo	37,3	90
Mercurio	0,17	0,486
Zinco	123	315

Fonte: CCME, 2002

O CCME estabelece valores orientadores para avaliação da qualidade de sedimento, objetivando a proteção à vida aquática. Neste guia são informados os valores do ISQG (*Interim Sediment Quality Guidelines*) que representa o valor orientador de referência de qualidade de sedimentos, também designado TEL (*Threshold Effect Level*), concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos, e pelo valor do PEL (*Probable Effect Level*), que representa a concentração acima da qual é frequentemente esperado efeito deletério sobre a biota. Na faixa entre TEL e PEL, situam-se os valores onde ocasionalmente espera-se tais efeitos (CCME, 2002; CETESB, 2006).

No Brasil, a legislação que trata dos critérios para avaliação da qualidade de sedimentos é a Resolução CONAMA nº 344/2004, atualizada e revisada pela Resolução CONAMA nº 421/2010. Este documento estabelece as diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, sendo material dragado, qualquer material retirado ou deslocado do leito dos corpos d'água decorrente da atividade de dragagem, desde que este material não constitua bem mineral (CONAMA, 2004).

O processo de dragagem relaciona-se com as atividades de escavação ou remoção de solo ou materiais de fundo de hidrovias, portos, canais, lagos, entre outros, que têm como finalidade garantir a implantação e a operação de portos e terminais portuários, além das condições de navegabilidade de corpos hídricos, pela retirada do material depositado, sendo estas atividades, capazes de provocar uma série de mudanças no meio ambiente (QUINÁGLIA, 2006).

A Resolução CONAMA nº 344/2004 estabelece três etapas para a avaliação da qualidade do material a ser dragado:

- Caracterização física: inclui a quantidade de material a ser dragado, a distribuição granulométrica (Tabela 1) e o peso específico dos sólidos;
- Caracterização química: deve conter as concentrações de poluentes no sedimento, na fração total, sendo estes os metais tóxicos, os pesticidas organoclorados, os BPCs e os HPAs, além de conter os valores orientadores para carbono orgânico total e nutrientes;
- Caracterização ecotoxicológica: deve ser realizada como uma complementação à caracterização física e química, com a finalidade de avaliar os impactos potenciais à vida aquática, no local proposto para a disposição do material dragado.

Os valores orientadores da Resolução CONAMA nº 344/2004 para metais tóxicos e compostos orgânicos são baseados em valores estabelecidos internacionalmente, que inclui aqueles adotados pelo *Canadian Council of*

Ministers of the Environment, porém nesta Resolução são adotados os parâmetros Nível 1 e Nível 2, ao invés de TEL e PEL:

- Nível 1: valor abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota;
- Nível 2: valor acima do qual é provável a ocorrência de efeitos adversos à biota.

Na Tabela 4 são apresentados os valores orientadores estabelecidos para metais tóxicos, adotados na Resolução CONAMA n° 344/2004:

TABELA 4 – Valores orientadores utilizados pelo Brasil na Resolução 344/04 para metais em sedimentos (base seca)

Metais	Água Doce		Água Salina – Salobra	
	Nível 1 (mg Kg ⁻¹)	Nível 2 (mg Kg ⁻¹)	Nível 1 (mg Kg ⁻¹)	Nível 2 (mg Kg ⁻¹)
Arsênio	5,9	17	8,2	70
Cádmio	0,6	3,5	1,2	9,6
Chumbo	35	91,3	46,7	218
Cobre	35,7	197	34	270
Cromo	37,3	90	81	370
Mercúrio	0,17	0,486	0,15	0,71
Níquel	18	35,9	20,9	51,6
Zinco	123	315	150	410

Fonte: CONAMA, 2004

A CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, também possui um guia com critérios para avaliação da qualidade dos sedimentos. Os valores estabelecidos neste documento também são baseados naqueles adotados pelo Canadá, porém foi realizado um

refinamento do diagnóstico químico em cinco classes de qualidade para cada contaminante, delimitadas pelos valores de TEL e PEL:

- ÓTIMA: concentração inferior a TEL;
- BOA: faixa entre TEL, inclusive, e a concentração correspondente a 50% da distância entre TEL e PEL, somado a TEL;
- REGULAR: faixa superior a 50% da distância entre TEL e PEL, somado a TEL e inferior a PEL;
- RUIM: faixa entre PEL, inclusive, e a concentração correspondente a 1,5 multiplicado de seu próprio valor;
- PÉSSIMA: acima de 1,5 x PEL.

Através desta nova classificação adotada pela CETESB, é possível considerar a pior situação dentro da série de contaminantes analisados, quando as concentrações encontradas superam significativamente o valor de PEL (em mais de 50%). Assim, em termos biológicos, um único contaminante em concentração elevada seria suficiente para causar dano a uma população. Na Tabela 5 é apresentada a classificação adotada para metais (CETESB, 2010).

TABELA 5 – Classificação de contaminantes em sedimento de água doce estabelecida pela CETESB a partir do TEL e PEL

QUALIDADE	ÓTIMA (mg Kg ⁻¹)	BOA (mg Kg ⁻¹)	REGULAR (mg Kg ⁻¹)	RUIM (mg Kg ⁻¹)	PÉSSIMA (mg Kg ⁻¹)
As	< 5,9	≥ 5,9 – 11,5	> 11,5 - < 17,0	17,0 – 25,5	> 25,5
Cd	< 0,6	≥ 0,6 – 2,1	> 2,1 - < 3,5	3,5 – 5,3	> 5,3
Pb	< 35,0	≥ 35,0 – 63,2	> 63,2 - < 91,3	91,3 – 137,0	> 137,0
Cu	< 35,7	≥ 35,7 – 116,4	> 116,4 - < 197,0	197,0 – 295,5	> 295,5
Cr	< 37,3	≥ 37,3 – 63,7	> 63,7 - < 90,0	90,0 – 135,0	> 135,0
Hg	< 0,17	≥ 0,17 – 0,328	> 0,328 - < 0,486	0,486 – 0,729	> 0,729
Ni	< 18,0	≥ 18,0 – 27,0	> 27,0 - < 36,0	36,0 – 54,0	> 54,0
Zn	< 123	≥ 123 – 219	> 219 - < 315	315 – 473	> 473

3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

A espectrometria atômica é uma ferramenta muito importante para a determinação de metais e elementos-traço em matrizes de interesse ambiental. Na espectrometria atômica, as concentrações dos analitos são determinadas pela medida da absorção ou da emissão da radiação em determinados comprimentos de onda característicos dos átomos dos elementos, podendo-se determinar tais concentrações na faixa de partes por milhão (mg L^{-1}) até partes por trilhão (ng L^{-1}) (HARRIS, 2005).

A espectrometria atômica é muito utilizada em virtude de sua alta sensibilidade, de sua capacidade em distinguir um elemento de outro em uma amostra complexa, da possibilidade da análise de vários elementos simultaneamente e pela facilidade de várias amostras serem analisadas automaticamente (HARRIS, 2005).

As técnicas espectroscópicas comumente utilizadas são: análise por ativação neutrônica (AAN), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CVAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICPMS) (QUINÁGLIA, 2006).

3.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS)

A espectrometria de absorção atômica baseia-se no princípio de que todos os átomos dos elementos metálicos em seu estado fundamental absorvem energia em comprimentos de onda específicos.

As medidas quantitativas em absorção atômica ocorrem da seguinte maneira: um feixe de luz de comprimento de onda ressonante de intensidade

inicial I_0 incide no compartimento do atomizador no qual se encontram os átomos no estado fundamental. A intensidade inicial I_0 decresce para uma intensidade reduzida I , devido à absorção da energia radiante pelos átomos do elemento analisado, sendo esta intensidade final transmitida para o detector. A quantidade de luz absorvida é determinada por comparação entre I_0 e I , sendo denominada “transmitância”, a razão entre a intensidade final e a intensidade inicial da radiação incidente na amostra (PERKIN ELMER, 1993; LAJUNEN & PERÄMÄKI, 2004).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{equação 1})$$

A medida da absorção é um complemento da medida da transmitância, podendo ser calculada matematicamente por meio da equação:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} \quad (\text{equação 2})$$

A absorbância é um termo mais conveniente para caracterizar a absorção da luz em espectrometria de absorção atômica, a qual é quantificada seguindo uma relação linear com a concentração, definida pela lei de Lambert-Beer:

$$A = abc \quad (\text{equação 3})$$

na qual “A” é a absorbância, “a” é o coeficiente de absorção, “b” é o comprimento do caminho óptico e “c” é a concentração das espécies analisadas.

A determinação quantitativa pela espectrometria de absorção atômica ocorre com a medida da quantidade de absorção pelo analito em um comprimento de onda específico. Os princípios da quantificação da absorção atômica seguem a lei de Lambert-Beer, em que o aumento da absorbância (medida como a diminuição da transmitância) tem uma relação linear com a concentração dos átomos no estado fundamental (LAGALANTE, 2004).

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite consiste na medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de luz, por átomos gasosos no estado fundamental, que são obtidos com o uso de um forno de grafite como atomizador (KRUG et al., 2001).

O espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos metálicos. Conforme mostrado na figura 1, seus componentes básicos são:

- Fonte de radiação: têm a função de emitir luz no mesmo comprimento de onda em que ocorre a absorção pelo átomo do elemento de interesse. Na maioria dos espectrômetros de absorção atômica a fonte de luz utilizada é a lâmpada de catodo oco (HCL). Também são utilizadas lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL);
- Forno de grafite: atomizador que cria a população de átomos no estado fundamental;
- Monocromador: utilizado para isolar a luz no comprimento de onda característico do elemento de qualquer outra radiação emitida pela lâmpada. É um filtro ajustável que seleciona uma região específica e estreita do espectro para transmiti-la ao detector, rejeitando todas as demais linhas fora dessa região. Para isso, são utilizados um prisma ou uma rede de difração, que decompõem o feixe de radiação em discretos comprimentos de onda, com diferentes ângulos, assim, na fenda de saída é possível selecionar apenas a linha de comprimento de onda desejado;
- Detector: dispositivo sensível à luz que detecta o sinal proveniente do monocromador. O sinal é convertido em concentração ou absorbância por um microcomputador interfaceado ao equipamento.

FIGURA 1 – Esquema de um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite de óptica seqüencial (QUINÁGLIA, 2006)

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é uma técnica amplamente utilizada para a determinação de elementos metálicos em amostras de interesse ambiental. Dentre suas vantagens estão (PERKIN ELMER, 1993):

- Limites de detecção que alcançam a ordem de ng L^{-1} para a maioria dos elementos;
- Atomização da amostra realizada em um período curto, em torno de 5 segundos;
- Pequenos volumes de amostras que variam de 10 a 50 μL ;
- Amostradores automáticos que tornam a operação mais autônoma;
- Ampla aplicabilidade, que inclui vários tipos de amostras como água, solo, sedimento, efluente, urina, sangue, dentre outras.

As principais desvantagens desta técnica são o longo tempo de análise e o fato de ser monoelementar (DANTAS, 1999).

Nos equipamentos que utilizam forno de grafite, um volume da solução da amostra é inserido e depositado em um tubo de grafite. A amostra é então submetida a um programa de temperatura em que, inicialmente, há remoção do

solvente e de constituintes voláteis da amostra até chegar ao processo de atomização, que ocorre rapidamente. O sinal detectado leva à formação de um pico proporcional à massa do analito na amostra (WELZ & SPERLING, 1999).

O programa de aquecimento utilizado em fornos de grafite para a atomização correta da amostra inclui basicamente quatro etapas:

- Secagem: para remoção do solvente e de ácidos voláteis;
- Pirólise: para queima da matéria orgânica e/ou outros constituintes voláteis da amostra, a fim de deixar o analito em uma matriz menos complexa, livre de interferentes. É considerada a etapa mais crítica do programa, pois para que a maior quantidade dos componentes da matriz seja volatilizada, a temperatura deve ser mantida o mais alto possível, porém a temperatura aplicável depende da volatilidade do analito, para assim, não ocorrer perdas e este ficar retido no tubo quantitativamente;
- Atomização: para formar os átomos do analito de interesse, por meio do fornecimento de energia térmica, e medir a absorção atômica;
- Limpeza: para eliminar os constituintes menos voláteis da amostra e remover qualquer resíduo condensado nas partes mais frias do tubo.

Um procedimento analítico realizado durante as análises por GFAAS é a modificação química, freqüentemente necessária para remover interferência de matriz. Os modificadores químicos também permitem a não ocorrência de picos múltiplos devido à presença de determinado elemento em mais de uma espécie, visto que cada espécie tem uma razão de atomização única. Estas substâncias convertem o analito em uma espécie comum podendo eliminar o problema. Outra função dos modificadores químicos é estabilizar o analito a fim de permitir uma temperatura de pirólise maior ou tornar a matriz mais volátil para uma pirólise mais efetiva (DANTAS, 1999).

A modificação efetiva do analito ou da matriz reduz grandemente o número de interferências espectrais causadas por absorção da fonte de radiação

por elementos com linhas atômicas concomitantes ou espalhamento da radiação por partículas não volatilizadas da matriz (DANTAS, 1999).

O uso de modificadores químicos têm se tornado importante para a obtenção de análises livres de interferentes. O modificador químico freqüentemente utilizado é uma mistura de nitrato de paládio com nitrato de magnésio, sendo considerado um modificador universal para mais de 20 analitos (DOBROWOLSKI, 2010).

Nas técnicas de espectrometria de absorção atômica a absorção ocorre em comprimentos de onda específicos, que são característicos de cada elemento químico. Na teoria, qualquer absorção que ocorre é atribuída à presença de átomos do analito, sendo o grau de absorção, função da densidade populacional dos átomos. Na prática, entretanto, o sinal analítico pode ter a interferência de outros meios que não são absorção atômica.

A absorção de fundo ou *background* é um termo geral utilizado para descrever os efeitos combinados de fenômenos como a absorção molecular, que ocorre quando o aquecimento não é suficiente para decompor todos os componentes da amostra e as moléculas remanescentes absorvem luz, podendo gerar um espectro que se sobrepõe à linha analítica proveniente da concentração do elemento de interesse. Outro fenômeno responsável por tal interferência é o espalhamento de luz, que pode ocorrer quando há altas concentrações de sólidos dissolvidos na amostra, que, em casos em que o aquecimento não é suficiente para decompor todos os compostos da amostra, tais partículas podem permanecer em algumas áreas do forno, podendo refletir e espalhar luz.

A técnica considerada mais eficiente para correção de todos os tipos de absorção de fundo que podem aparecer em absorção atômica com atomização em forno de grafite é a correção baseada no efeito *Zeeman* (LEPRI et al., 2010).

O efeito *Zeeman* é o deslocamento dos níveis de energia dos átomos e moléculas devido à presença de um campo magnético. Para a utilização da técnica com efeito *Zeeman*, o campo magnético intenso é ligado e desligado alternadamente. A amostra e a radiação de fundo são observadas quando o

campo está desligado, porém apenas a radiação de fundo é observada quando o campo está ligado. Assim, a diferença entre os dois sinais é o sinal corrigido (HARRIS, 2005).

3.2.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio baseia-se nos mesmos princípios da absorção atômica, ou seja, absorção da radiação eletromagnética por átomos no estado fundamental. A principal diferença que existe com relação às outras técnicas de absorção atômica é a de que esta técnica é específica para determinação do elemento mercúrio, pelo fato do mercúrio ser o único elemento que, em seu estado fundamental, apresenta-se na forma de vapor em temperatura ambiente (20°C – 14 mg m^{-3}) (QUINÁGLIA, 2006).

A análise de mercúrio é um caso particular de absorção atômica em que o atomizador presente no equipamento não é utilizado para gerar átomos no estado fundamental. O mercúrio é reduzido previamente a mercúrio elementar e o vapor monoatômico é conduzido ao compartimento da amostra, que, neste caso, funciona apenas como uma célula de absorção (GUILHEN, 2009).

Na técnica de geração de vapor frio, o mercúrio presente na amostra é quimicamente reduzido a mercúrio elementar por reação química de redução utilizando-se fortes agentes redutores, como cloreto estânico ou borohidreto de sódio, em um sistema reacional fechado. O mercúrio elementar volátil gerado é transportado para a cela de absorção por meio de um fluxo de gás (em geral, argônio ou nitrogênio), na qual ocorre a absorção atômica. Algumas células são levemente aquecidas para evitar a condensação de água (PERKIN ELMER, 1993; QUINÁGLIA, 2006).

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio possui sensibilidade e seletividade adequadas para a determinação de

quantidades muito pequenas de mercúrio em amostras de interesse ambiental (na ordem de traços e ultra-traços) (QUINÁGLIA, 2006; GUILHEN, 2009).

3.2.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A espectrometria de emissão óptica ou atômica baseia-se no fenômeno de emissão de luz por átomos ou íons excitados. O processo ocorre quando uma energia elétrica ou térmica suficiente está disponível para excitar os átomos ou íons dos elementos para um nível de energia instável. Imediatamente, os elétrons em estado excitado sofrem relaxação e retornam para o estado fundamental emitindo luz (fótons), com comprimentos de onda característicos dos elementos presentes na amostra. A intensidade da linha de emissão é proporcional, portanto, à concentração do elemento analisado. Os componentes básicos da técnica são similares aos usados em espectrometria de absorção atômica, com a diferença que não é necessária a utilização de uma fonte de luz primária. Um dos componentes mais críticos para instrumentos de emissão atômica é a fonte de atomização, pois esta deve fornecer energia suficiente para excitação e atomização dos átomos (PERKIN ELMER, 2004).

A fonte de energia utilizada em espectrometria de emissão óptica é um plasma de argônio, um gás altamente ionizado, estável e quimicamente inerte, que chega a temperaturas próximas a 10.000 K, com temperaturas usuais entre 5.500 e 8.000 K, que permitem a completa atomização de elementos da amostra, minimizando interferências químicas (PERKIN ELMER, 2004).

O plasma é uma nuvem de gás fortemente ionizado, composto por elétrons, íons e partículas neutras. O plasma com acoplamento indutivo é formado em uma tocha de quartzo, constituída por três tubos concêntricos com entradas de gás independentes (Figura 2). Entre o tubo exterior e o tubo intermediário flui um fluxo de argônio tangencialmente, chamado gás refrigerante ou gás do plasma, utilizado para formar o plasma e refrigerar a tocha, prevenindo o

aquecimento. O tubo intermediário carrega o gás argônio auxiliar a cerca de $1,0 \text{ L min}^{-1}$, sendo este fluxo ionizado por meio de uma bobina *Tesla*. O tubo central é chamado de gás de arraste e, serve para conduzir a amostra, na forma de um aerosol formado previamente por processo de nebulização, para dentro do plasma (DANTAS, 1999; LEMES, 2001).

FIGURA 2 – Esquema da tocha em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (MANNING & GROW, 1997)

O plasma é dividido em quatro zonas: a região de indução, na qual ocorre a transferência de energia indutiva da bobina ao plasma; a zona de pré-aquecimento, onde ocorre a dessolvatação da amostra seguida pela vaporização e atomização; a zona de radiação normal, onde ocorre, predominantemente, excitação e ionização; e a zona analítica normal, região do plasma em que usualmente são medidas as emissões do analito (DANTAS, 1999).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é bastante utilizada em análises ambientais. Segundo Lemes (2001), esta técnica é requerida devido às suas características gerais:

- É uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea dos constituintes maiores, menores e traços;
- Apesar de não possuir uma sensibilidade muito baixa para elementos comumente analisados, como Cu, Cd, Ni, Pb e Zn, é uma técnica bastante sensível para elementos metálicos refratários, como V e Be, bem como para alguns elementos não-metálicos, como B e P.

Na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado podem aparecer as interferências espectrais, que são controladas pela seleção de um comprimento de onda alternativo, e as interferências físicas, relacionadas com o transporte da amostra, que são amenizadas com o uso de padrões internos ou por compatibilização de matriz, sem prejuízo dos resultados analíticos (QUINÁGLIA, 2006).

Na Tabela 6 são apresentados os limites de detecção (em $\mu\text{g L}^{-1}$) das principais técnicas analíticas de espectrometria atômica utilizadas para análises de amostras ambientais.

TABELA 6 – Limites de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$) para técnicas de espectrometria atômica

Elemento	FAAS	Hg/HGAAS	GFAAS	ICP-OES	ICP-MS
Ag	1,5		0,005	0,6	0,002
Al	45		0,1	1	0,005
As	150	0,03	0,05	2	0,0006
B	1000		20	1	0,003
Ba	15		0,35	0,03	0,00002
Be	1,5		0,008	0,09	0,003
Ca	1,5		0,01	0,05	0,0002
Cd	0,8		0,002	0,1	0,00009
Co	9		0,15	0,2	0,0009
Cr	3		0,004	0,2	0,0002
Cu	1,5		0,014	0,4	0,0002
Fe	5		0,06	0,1	0,0003
Hg	300	0,009	0,6	1	0,016
K	3		0,005	1	0,0002
Li	0,8		0,06	0,3	0,001
Mg	0,15		0,004	0,04	0,0003
Mn	1,5		0,005	0,1	0,00007
Mo	45		0,03	0,5	0,001
Na	0,3		0,005	0,5	0,0003
Ni	6		0,07	0,5	0,0004
P	75000		130	4	0,1
Pb	15		0,05	1	0,00004
Sb	45	0,15	0,05	2	0,0009
Sc	30			0,1	0,004
Se	100	0,03	0,05	4	0,0007
Si	90		1,0	10	0,03
Ti	75		0,35	0,4	0,003
V	60		0,1	0,5	0,0005
Zn	1,5		0,02	0,2	0,0003

Fonte: PERKIN ELMER, 2004

3.2.4. Validação de Metodologia Analítica

A validação é um processo realizado para a obtenção da credibilidade de um método analítico, para assim ser demonstrado que, nas condições em que é praticado pelo laboratório, tem as características necessárias para serem obtidos resultados com a qualidade exigida. Os parâmetros de validação são indicadores quantitativos do bom desempenho das metodologias, sendo alguns dos mais descritos na literatura: curva analítica, linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão (RIBEIRO et al., 2008).

a) Curva analítica e linearidade

A curva analítica representa graficamente a relação entre a resposta obtida (y) e a concentração do analito (x), estabelecida pela calibração. Em métodos de espectrometria atômica, a relação $A = abc$ (equação 3) é bastante explorada na construção da curva analítica.

A linearidade pode ser analisada pelo gráfico da resposta obtida (absorção) em função da concentração do analito, e verificada a partir da equação da regressão linear (INMETRO, 2010).

O coeficiente de correlação linear (r), também conhecido por coeficiente de correlação linear de Pearson, é um modo de verificar a adequação do ajuste da curva, sendo estimado como a razão da covariância entre a concentração (x) e o sinal analítico (y), pelo produto dos desvios-padrão de x e y, conforme representado na equação 4 (RIBEIRO et al., 2008).

$$r = \frac{S_{xy}}{(s_x)(s_y)} \quad (\text{equação 4})$$

Portanto, tem-se que:

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2)}} \quad (\text{equação 5})$$

O coeficiente de correlação linear é uma medida do grau de associação entre as duas variáveis, que varia de -1 a 1, e quanto mais próximo de -1 ou de 1, maior será a associação linear entre x e y. Segundo a ANVISA (2003), um valor de r igual a 0,99 é recomendado, já o INMETRO (2003) indica um valor superior a 0,90.

b) Faixa de trabalho

É a faixa de concentração do analito na qual o método será aplicado. Como limite inferior, normalmente são estipulados os valores dos limites de detecção e quantificação do método, e, no limite superior, os fatores limitantes dependem do sistema de resposta do equipamento de medição e da necessidade das análises.

c) Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de analito que pode ser quantificada com um nível de precisão e veracidade aceitável, sob as condições experimentais adotadas (INMETRO, 2003).

d) Limite de detecção

É a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método, sendo um parâmetro fundamental quando são realizadas medidas em amostras com níveis baixos do analito (INMETRO, 2010).

O limite de detecção pode ser definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero (INMETRO, 2003).

Na validação de metodologias, é normalmente suficiente fornecer o limite de detecção no nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, ou seja, "*Branco* + 3s" e "*0* + 3s", considerando a análise de sete ou

mais amostras de branco e de brancos com adição, respectivamente (INMETRO, 2003).

O desvio padrão (s) para uma série de “ n ” replicatas, é calculado como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \quad (\text{equação 6})$$

O limite de detecção do método pode ser calculado com base no desvio padrão (s) obtido para as 7 replicatas da menor concentração aceitável do analito (limite de quantificação), conforme equação 7:

$$LD = t \cdot s \quad (\text{equação 7})$$

em que: s corresponde ao desvio padrão e t corresponde ao t de Student, que no caso de 7 alíquotas (com $7-1 = 6$ graus de liberdade) e para 99% de confiança, equivale a 3,143.

e) Exatidão

A exatidão reflete a proximidade entre o resultado de um ensaio e o valor de referência considerado verdadeiro. Quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, causa uma combinação de erros aleatórios e sistemáticos, a tendência, podendo esta ser expressa como recuperação analítica (valor observado/valor esperado) para assim estabelecer a rastreabilidade dos padrões reconhecidos (INMETRO, 2003).

A avaliação da exatidão pode ser feita de várias maneiras, sendo os processos mais usuais: uso de materiais de referência, participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação (INMETRO, 2003).

Os materiais de referência certificados devem, sempre que possível, fazer parte do processo de validação, visto que vêm acompanhados por um certificado contendo os valores de concentração, ou outra grandeza, para cada parâmetro e suas respectivas incertezas associadas (INMETRO, 2003).

Segundo BRITO et al. (2003), o estudo da recuperação é considerado o método mais utilizado para avaliar a exatidão de processos analíticos. A recuperação é calculada segundo a equação:

$$R(\%) = \frac{\bar{C}}{C_{MRC}} \cdot 100 \quad (\text{equação 8})$$

onde: $\bar{C}$ é a média das recuperações obtidas para n repetições e C_{MRC} é a concentração verdadeira.

Para um dos métodos de tratamento de amostra utilizados no presente estudo, o USEPA 3051A, os critérios de aceitabilidade de recuperação são $75\% < R < 125\%$ (BOSTELMANN, 2006).

f) Precisão

A precisão, de um modo geral, avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas, sendo usualmente expressa pelo desvio padrão (equação 6) ou desvio padrão relativo (equação 9) (INMETRO, 2003).

$$DPR\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{equação 9})$$

onde s é o desvio padrão e $\bar{x}$ é o valor médio do número total de medidas.

Uma relação entre concentração do analito e precisão (através do DPR%) é apresentada na Tabela 7.

TABELA 7 – Relação entre a concentração do analito e a precisão esperada

Unidade	DPR (%)
100%	1,3
10%	2,8
1%	2,7
0,1%	3,7
100 ppm	5,3
10 ppm	7,3
1 ppm	11
100 ppb	15
10 ppb	21
1 ppb	30

Fonte: GUILHEN, 2009

A determinação da precisão pode ser feita em três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A repetibilidade expressa a precisão quando os resultados são obtidos dentro do próprio laboratório, pelo mesmo analista e pelo mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, sendo as repetições, realizadas no menor espaço de tempo possível. Já a precisão intermediária é utilizada para definir a precisão quando as medidas são realizadas por diferentes analistas, ou em diferentes dias, ou por equipamentos diferentes, enquanto que a reprodutibilidade verifica o desempenho de seus métodos por meio de comparação interlaboratorial (RIBEIRO et al., 2008).

3.3. ÁREA DE ESTUDO

As bacias hidrográficas são compostas por diferentes subsistemas (sub-bacias, microbacias, calha, planície de inundação, terraços, encostas e lagos). Uma bacia hidrográfica normalmente possui limites diferentes dos limites administrativos, podendo ser considerada como uma célula básica da análise ambiental, que permite conhecer e avaliar os diversos componentes e os processos de interações que nela ocorrem. A adoção desta unidade fundamental inclui implicitamente a visão sistêmica e integrada do ambiente (MARQUES, 2011).

A Política Nacional de Recursos Hídricos, na Lei Federal nº 9.433/1997 considera bacia hidrográfica como uma unidade territorial de gestão dos recursos hídricos.

Segundo Bostelmann (2006) uma bacia hidrográfica é uma área drenada parcial ou totalmente por um ou vários cursos d'água. Atualmente o território nacional é dividido em 12 regiões hidrográficas, conforme apresentadas na Figura 3 (ANA, 2009).

FIGURA 3 – Regiões hidrográficas do Brasil (ANA, 2005)

A bacia hidrográfica do Tocantins-Araguaia localiza-se entre os paralelos sul $0^{\circ} 30'$ e $18^{\circ} 05'$ e os meridianos de longitude oeste $45^{\circ} 45'$ e $56^{\circ} 20'$. Possui uma configuração alongada com sentido Sul-Norte, seguindo a direção predominante dos cursos d'água principais, os rios Tocantins e Araguaia, que se unem na parte setentrional da região, a partir de onde é denominado apenas de rio Tocantins, que segue até desaguar na Baía da Ilha de Marajó (ANA, 2009).

As principais fontes de contaminação dos corpos d'água desta região estão distribuídas entre o lançamento de esgotos domésticos, a construção de hidrelétricas, o assoreamento, o uso inadequado de fertilizantes e agrotóxicos, e de forma mais pontual, a atividade industrial (frigoríficos, laticínios, curtumes, mineração e siderurgia) (ANA, 2009).

A caracterização da área de estudo é realizada nos itens a seguir:

3.3.1. Sistemas Hidrográficos

Os pontos amostrados estão distribuídos nos sistemas hidrográficos:

- Araguaia (Bacia do Rio do Côco): P3 (Córrego Côco);
- Tocantins (Bacia do Rio Tocantins): P1 (Córrego São João), P6 (Córrego Água Fria), P8 (Córrego Brejo Comprido), P20 (Córrego Roncador), P21 (Rio Taquaruçu Grande) e P30 (Córrego Água Suja).

Estes pontos foram selecionados em virtude da utilização das águas para abastecimento público das cidades de Palmas, Paraíso do Tocantins e Porto Nacional.

FIGURA 4 – Sistemas hidrográficos da região em estudo (TOCANTINS, 2012)

3.3.2. Pedologia

Os solos que apresentam maior evidência na região em que os pontos foram coletados são:

- Latossolos Vermelho-Amarelados (LVA): P1 (Córrego São João), P6 (Córrego Água Fria), P8 (Córrego Brejo Comprido), P21 (Rio Taquaruçu Grande) e P30 (Córrego Água Suja). São considerados solos muito profundos, bem acentuadamente drenados, muito permeáveis e porosos, em avançado estágio de intemperização. É uma classe de solos do tipo ácidos e álicos (toxidez alumínica), que necessitam de calagem para a sua correção;
- Plintossolos Pétricos (FF): P3 (Córrego Côco) e P20 (Córrego Roncador). São solos com restrição à percolação da água, que apresentam plintização ou horizonte petroplântico (ALENCAR, 2011).

FIGURA 5 – Pedologia da região em estudo (TOCANTINS, 2012)

3.3.3. Clima

O clima da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia é tropical, com temperatura média anual de 26°C, e dois períodos climáticos bem definidos: o chuvoso, de outubro a abril, com mais de 90% de precipitação, com a existência de alguns dias secos entre janeiro e fevereiro; e o seco, de maio a setembro, com baixa umidade relativa do ar (MMA, 2006b).

Na região dos pontos amostrados há o predomínio do clima C2wA'a'', clima úmido subúmido com moderada deficiência hídrica no inverno, evapotranspiração potencial média anual de 1.500 mm, distribuindo-se no verão em torno de 420 mm ao longo dos três meses consecutivos com temperatura mais elevada (TOCANTINS, 2012).

FIGURA 6 – Clima da região em estudo (TOCANTINS, 2012)

3.3.4. Geologia

Os pontos amostrados na região hidrográfica do Tocantins-Araguaia estão localizados em três tipos de ambientes geológicos:

- Bacias Sedimentares: P1 (Córrego São João), P6 (Córrego Água Fria), P8 (Córrego Brejo Comprido), P20 (Córrego Roncador) e P21 (Rio Taquaruçu Grande);
- Embasamentos de Estilos Complexos: P3 (Córrego Côco);
- Depósitos Sedimentares Inconsolidados: P30 (Córrego Água Suja).

As Bacias Sedimentares, ambientes em que encontram-se a maioria dos locais estudados, são constituídas por um grupo de rochas provenientes do Paleozóico/Mesozóico, que são preenchidas por sedimentos clásticos e químicos e por extensos derrames de basalto. Estas bacias são intracratônicas, do tipo sinéclise, relativamente pouco movimentadas do ponto de vista tectônico, ressaltando-se os falhamentos verticais em suas bordas. As Coberturas Sedimentares Recentes são bem representadas na porção centro-oeste da região hidrográfica, sendo encontradas no alto curso do rio Xingu e Ilha do Bananal, e também na porção norte da região, nas calhas dos rios Araguaia e Tocantins, tratando-se de sedimentos detríticos freqüentemente inconsolidados (MMA, 2006b).

FIGURA 7 – Geologia da região em estudo (TOCANTINS, 2012)

3.3.5. Geomorfologia

Na região hidrográfica do Tocantins-Araguaia são identificadas seis macro unidades geomorfológicas: Planícies, Depressões, Tabuleiros, Patamares, Chapadas e Planaltos. Os pontos coletados estão situados em planaltos e depressões:

- Planalto Dissecado do Tocantins: P20 (Córrego Roncador);
- Depressão do Médio Tocantins: P6 (Córrego Água Fria), P8 (Córrego Brejo Comprido), P21 (Rio Taquaruçu Grande);

- Depressão de Cristalândia: P3 (Córrego Côco);
- Depressão do Alto Tocantins: P1 (Córrego São João) e P30 (Córrego Água Suja).

As depressões estão associadas às bacias sedimentares, faixas de dobramentos e ao embasamento cristalino, representando quase um terço da região. Os planaltos representam áreas alçadas em relação às depressões circundantes. Os Planaltos Residuais do Araguaia-Tocantins posicionam-se de maneira alongada na direção norte-sul, tendo como expressão a Serra do Estrondo (MMA, 2006b).

FIGURA 8 – Geomorfologia da região em estudo (TOCANTINS, 2012)

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

As amostras foram coletadas no mês de outubro de 2011, sendo este mês caracterizado como um período de transição entre a estação seca e a chuvosa. A coleta foi realizada em 7 pontos da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia, pontos utilizados para captação de água para abastecimento público das cidades de Palmas (pontos 06, 08, 20 e 21), Paraíso do Tocantins (ponto 03) e Porto Nacional (pontos 01 e 30), no Estado do Tocantins, todas abastecidas pela SANEATINS, companhia distribuidora de água do estado.

Na Figura 9 é apresentado um mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta. Os detalhes desta localização são descritos na Tabela 8.

FIGURA 9 – Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta

TABELA 8 – Localização dos pontos de coleta

	Ponto	Cidade	Captação	Endereço	Coordenadas
01	Porto Nacional	ETA 002	Córrego São João Área Rural	10°42'56,3"S 48°22'17,7"O
03	Paraíso do Tocantins	ETA 001	Córrego Côco Área Rural	10°06'19,2"S 48°55'59,2"O
06	Palmas	ETA 003	Córrego Água Fria Área Rural	10°08'34,5"S 48°17'36,5"O
08	Palmas	ETA 005	Córrego Brejo Comprido Área Urbana	10°12'51,4"S 48°18'36,0"O
20	Palmas	ETA 007	Córrego Roncador Área de Preservação	10°18'13"S 48°08'12"O
21	Palmas	ETA 006	Rio Taquaruçu Grande Área Urbana	10°17'20,9"S 48°17'45,9"O
30	Porto Nacional	-	Córrego Água Suja Área Rural	10°32'14,4"S 48°22'46"O

A coleta das amostras foi realizada com o auxílio da draga de *Petersen* (Figura 10), um instrumento capaz de escavar (“morder”) substratos grossos devido ao seu peso elevado e sistema de alavanca. A draga de *Petersen* possui um sistema de braços armados em pantógrafo que, quando tensionados, mantém aberta a caçamba por meio de uma trava. Quando o instrumento entra em contato com o solo, a tensão desaparece e libera a trava. O fechamento do pegador somente ocorre quando o cabo é novamente tracionado para a retirada do instrumento da água, permitindo a coleta do sedimento. É um equipamento que requer cuidado em seu manuseio por não possuir travas de segurança (CETESB, 2011).

FIGURA 10 – Draga de *Petersen* (CETESB, 2011)

Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e resfriadas para serem transportadas até o laboratório, onde permaneceram sob refrigeração até a etapa seguinte.

4.2. PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

As amostras de sedimento foram distribuídas uniformemente em bandejas de vidro pyrex, as quais foram levadas para estufa de circulação de ar modelo 320 E, da FANEM, onde permaneceram por 24 horas a 60°C, temperatura em que, segundo Lemes (2001), não há perdas dos metais presentes no sedimento por meio de arraste pelo vapor de água.

As amostras, previamente secas, foram maceradas em almofariz de ágata, visando sua homogeneização. Durante o processo de maceramento, alguns resíduos vegetais visíveis, como galhos e folhas, foram retirados com uma pinça. Com o intuito de estudar apenas as frações mais finas do sedimento, as amostras foram, então, peneiradas em peneira de aço inox com abertura de malha de 0,250 mm e armazenadas em pequenos sacos plásticos.

Posteriormente foi realizada a solubilização das amostras de sedimento a fim de extrair os metais ambientalmente disponíveis. Para fim de estudo comparativo, foram utilizados dois métodos de digestão ácida reportados na literatura:

4.2.1. Digestão com HNO₃ 8 M e Aquecimento em Equipamento Microondas

Este processo foi estabelecido com base no método número 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (USEPA 3051A, 2007) em que foi utilizado como fonte de calor o equipamento microondas Modelo DGT 100 Plus da marca Provecto Analítica. Pelo fato deste equipamento microondas não dispor de retorno de temperatura da amostra, utilizou-se uma adaptação do método, visto que o mesmo especifica que as amostras sejam aquecidas a temperatura de $(175 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ por cerca de 10 minutos. Foi então utilizada uma programação que faz uso de potência, no lugar de temperatura, programação esta que é utilizada no laboratório para este tipo de processo e que atende às especificações do método 3051A da USEPA. Inicialmente as amostras

de sedimento foram secas em estufa de secagem modelo 315 SE, da FANEM, em temperatura de 105 – 110°C, por 2 horas. Em seguida, cerca de 0,2 g de sedimento foi transferido para o frasco reacional Hostaflon[®], que é transparente às microondas e tem resistência às altas temperaturas e pressão, sendo então adicionados 10 mL de HNO₃ 8 M. A amostra foi levada ao forno de microondas e, após o término da programação de aquecimento (Tabela 9) e posterior resfriamento, a solução foi transferida para balão volumétrico de 50 mL e seu volume foi completado com água tipo I obtida com o purificador de água EASYpure RF da Barnstead. A amostra foi então filtrada com papel de filtro de filtração lenta, e armazenada em frascos de polietileno, sendo mantida sob refrigeração até a análise dos metais de interesse.

TABELA 9 – Programa de aquecimento utilizado no equipamento microondas (indicação do tempo e potência nominal aplicada)

Passo	Tempo (minutos)	Potência (Watts)
1	5	500
2	1	0
3	5	500
4	2	0
5	5	500

Observação: A aplicação de 0 Watts de potência significa tempo de resfriamento, utilizado para evitar superaquecimento das amostras e elevação demasiada da pressão dentro das células de digestão, e assim, trabalhar em faixa segura de temperatura e pressão. Para que a solubilização das amostras seja efetiva faz-se necessária uma repetição de 5 vezes da programação acima.

4.2.2. Digestão com HCl 0,1 M e Agitação em Temperatura Ambiente

Cerca de 0,2 g de sedimento foi pesado em papel manteiga, sendo este transferido para um frasco erlenmeyer, no qual foram adicionados 10 mL de

HCl 0,1 M. A mistura foi submetida a uma agitação constante em agitador mecânico da Ética modelo 430, a 150 rpm, em temperatura ambiente, por 2 h. Após a lixiviação ácida, a solução foi transferida para balão volumétrico de 50 mL, e o volume aferido com água tipo I. Finalmente, a amostra foi filtrada em papel de filtro de filtração lenta, armazenada em frascos de polietileno e mantida em geladeira até as análises requeridas.

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SEDIMENTO

4.3.1. Determinação do teor de matéria orgânica

A análise da matéria orgânica é uma parte fundamental de estudos de contaminação de águas naturais, visto que tem a capacidade de adsorver os metais tóxicos, tornando o compartimento mais contaminado, havendo, portanto, importante relação entre o teor de matéria orgânica e a concentração de metais tóxicos em sedimentos aquáticos.

A determinação do teor de matéria orgânica foi realizada seguindo a norma da ABNT, NBR 13600, a qual baseia-se na determinação do teor de matéria orgânica por combustão, sendo um método de quantificação da fração de sólidos voláteis (correspondentes à porção orgânica da amostra) em altas temperaturas.

Cerca de 50 g da amostra de sedimento (seca a 60°C; fração total) foram transferidos para cadinho de porcelana previamente tarado, o qual foi levado para estufa de secagem modelo 315 SE, da FANEM, em temperatura de 105 – 110°C, onde permaneceu por 24 horas. Após resfriamento da amostra e posterior pesagem, o cadinho contendo a amostra foi colocado em mufla da ELETROlab, modelo 901/3 e, a temperatura foi aumentada gradualmente até atingir $(440 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. A amostra permaneceu em mufla por 12 horas, ou seja, até sua queima total. Novamente, após resfriamento da amostra, fez-se a pesagem

do conjunto, sendo o ensaio finalizado com os cálculos necessários indicados na norma (ABNT, 1996).

4.3.2. Análise granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica em sedimentos é realizada devido ao grau de efeito que o tamanho das partículas tem na adsorção e retenção dos metais tóxicos na superfície do sedimento.

Esta análise foi realizada baseando-se no método da Cetesb, L6.160 (CETESB, 1995) em que um conjunto de 7 peneiras da Bertel com aberturas diferentes que variam entre 2,000 mm a 0,063 mm (Tabela 10), um dispositivo vibratório e uma balança semi-analítica são utilizados. Uma massa de 100 g de amostra (seca a 60°C; fração total) foi transferida para o conjunto de peneiras, sendo colocada na peneira superior (abertura de 2 mm). A tampa do conjunto foi colocada e em seguida, o sistema foi deixado no dispositivo vibratório por 15 minutos em rotação de 8 rpm. Após este tempo, pesou-se cada peneira individualmente para a obtenção da massa de cada fração granulométrica.

TABELA 10 – Numeração das peneiras da Bertel e suas respectivas aberturas (em mm)

n° ABNT	(mm)
10	2,000
18	1,000
35	0,500
60	0,250
120	0,125
230	0,063
fundo	não retido

Fonte: CETESB, 1995

4.4. DETERMINAÇÃO DE METAIS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

A quantificação dos metais e elementos-traço foi realizada nos Laboratórios do Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA do IPEN-CNEN/SP, podendo-se considerar os resultados com a qualidade exigida, visto que estes laboratórios possuem o Sistema de Qualidade Implantado – ISO-IEC-17025, recebem auditoria regularmente por um Sistema Integrado de Qualidade do IPEN, e fazem parte de Programas Interlaboratoriais, de Testes de Proficiência e do Programa Brasileiro de Metrologia Química (COTRIM, 2006).

As análises foram realizadas por meio das técnicas: Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS: *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS: *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). Os elementos analisados por cada técnica estão descritos na Tabela 11.

TABELA 11 – Resumo das técnicas utilizadas para a determinação dos metais ambientalmente disponíveis nas amostras de sedimento

Técnica	Descrição	Elementos	Ajustes	Validação
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite	As, Cd, Pb, Se	Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para cada elemento e matriz	Necessário
CVAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio	Hg	Uso de solução no tratamento das amostras para redução do elemento	Metodologia já validada (GUILHEN, 2009)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado	Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Sc, Si, Ti, V, Zn	Uso de linhas de emissão com menor interferência para cada elemento	Metodologia já validada (COTRIM, 2006)

4.4.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS)

A determinação da concentração de As, Cd, Pb e Se em amostras de sedimento foi realizada num espectrômetro de absorção atômica da Perkin Elmer modelo AAnalyst 800 acoplado a um forno de grafite modelo HGA 400 da Perkin Elmer com aquecimento transversal e corretor Zeeman.

Na Tabela 12 estão descritas as condições operacionais e os parâmetros instrumentais do sistema.

TABELA 12 – Condições operacionais do forno de grafite THGA

Etapas	Secagem	Secagem	Pirólise	Atomização	Limpeza
Temperatura (°C)	110	130	variável	variável	2450
Rampa de Aquecimento (s)	1	15	10	0	1
Tempo de Isoterma (s)	30	30	20	5	3
Fluxo Interno de Gás (mL min ⁻¹)	250	250	250	0	250

Para a obtenção de uma maior sensibilidade na determinação de qualquer elemento, as temperaturas das etapas de pirólise e atomização têm de ser otimizadas previamente. A otimização da temperatura de pirólise para cada elemento foi realizada fixando-se a temperatura de atomização (cada elemento possui uma temperatura pré-estabelecida pelo equipamento) e variando a de pirólise. Uma vez estabelecida a temperatura de pirólise, determinou-se a

temperatura de atomização, da mesma maneira, fixando-se a temperatura de pirólise pré-estabelecida pelo equipamento.

A otimização das temperaturas de pirólise e atomização foi realizada utilizando solução padrão da Merck de cada elemento de interesse e soluções do material de referência certificado Buffalo River Sediment SRM 8704 digerido, proveniente dos dois processos de digestão utilizados no estudo. Esta etapa é bastante importante para verificar a influência da matriz sobre as temperaturas de pirólise e atomização dos elementos estudados.

A concentração de cada elemento analisado é obtida por meio da interpolação da absorbância em uma curva analítica construída previamente com uma solução padrão, sendo a relação absorbância e concentração, uma relação linear que segue a Lei de Lambert-Beer. Para a construção desta curva, utilizou-se uma solução padrão obtida por meio de diluição de um padrão misto da Perkin Elmer em HNO_3 0,2%.

Foi utilizado modificador químico $\text{Pd/Mg(NO}_3)_2$ tanto nas curvas analíticas quanto nas análises das amostras, sendo sua massa de 0,005 mg de $\text{Pd(NO}_3)_2$ e 0,003 mg de $\text{Mg(NO}_3)_2$.

A fim de controlar a qualidade dos resultados analíticos, foi utilizado, durante as análises, um material de referência certificado do NIST, o SRM 1643e Trace Elements in Water, além das determinações terem sido realizadas em duplicata.

4.4.1.1. Validação da Metodologia Analítica

Foi realizada a validação da metodologia analítica para a determinação de As, Cd, Pb e Se em amostras de sedimento por meio da técnica de GFAAS. Os parâmetros selecionados para a avaliação do método foram: curva analítica e linearidade, faixa de trabalho, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão.

A solução padrão utilizada para a construção da curva analítica foi obtida por meio de diluição de um padrão misto da Perkin Elmer em HNO_3 0,2%. A curva foi construída com cinco concentrações distintas diferentes de zero, além do branco.

Para a determinação do LQ normalmente são feitas adições de concentrações específicas do analito ao branco da amostra, porém neste caso utilizou-se soluções padrões da Merck de cada elemento de interesse, devido às dificuldades em se obter o branco das amostras de sedimento. Então para cada analito estudado, foram preparadas soluções com concentrações variadas, inferiores à concentração do primeiro ponto da curva analítica, com o número de replicatas independentes a cada nível de concentração correspondente a 7, sendo adotada como aceitável uma precisão ou DPR% de 10%.

O material de referência certificado utilizado para avaliação da exatidão do método analítico foi do NIST, o SRM 8704 (Buffalo River Sediment), que possui valores certificados para As, Cd e Pb e valor não certificado para Se. Este material de referência foi previamente digerido pelos dois procedimentos de digestão em estudo, e os valores obtidos pelo laboratório foram comparados com os valores fornecidos pelo material de referência certificado, para assim ser determinada a recuperação da metodologia analítica.

No presente estudo, o desvio padrão relativo foi calculado em todas as análises, sendo considerado como aceitável durante todo o processo, DPR% em torno de 10%.

4.4.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CVAAS)

A determinação da concentração de Hg nas amostras de sedimento foi realizada num espectrômetro de absorção atômica da Perkin Elmer modelo AAnalyst 800 acoplado a um sistema de injeção em fluxo FIAS 400 com gerador

de vapor frio, também da Perkin Elmer. Foram utilizadas soluções de KMnO_4 para oxidação de todas as espécies, e NaBH_4 , para redução das mesmas.

Foi utilizada uma programação analítica pré-estabelecida e já certificada para análise de mercúrio em amostras ambientais, sendo utilizado o método da curva analítica na determinação da concentração de mercúrio, através do uso de uma solução padrão monoelementar da Merck.

Na Tabela 13 é apresentada a faixa de concentração e o limite de quantificação estabelecido para o método.

TABELA 13 – Faixa de concentração e limite de quantificação para determinação de Hg por CVAAS

Elemento	Faixa de Concentração (mg L^{-1})	Limite de Quantificação (mg L^{-1})
Hg	0,0008 – 0,006	0,0008

Fonte: COTRIM, 2006

4.4.3. Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

A determinação de 24 elementos (Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Sb, Sc, Si, Ti, V, Zn) nas amostras de sedimento foi realizada utilizando-se o equipamento Spectro Flame M 120 E – Spectro, com tocha axial, o qual possui uma programação com recursos suficientes a fim de permitir uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas para cada elemento.

As análises foram realizadas utilizando-se programas analíticos pré-estabelecidos e já certificados pelo laboratório, os quais empregam o método da curva analítica para determinação dos elementos, sendo esta produzida por meio

de soluções padrão multielementares. As condições operacionais do sistema são resumidas na Tabela 14.

TABELA 14 – Condições operacionais do sistema (ICP-OES)

Parâmetros Operacionais	Condições
Potência do Plasma	1200 W
Gás Refrigerante (Ar)	28 L min ⁻¹
Gás Auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Pressão do Nebulizador	2,8 bar
Fluxo de amostra	1,5 mL min ⁻¹

Fonte: COTRIM, 2006

Com o objetivo de controlar a qualidade dos resultados analíticos, a análise das amostras foi realizada em triplicata, além disso, foi realizado um controle de qualidade analítico baseado em análises diárias de soluções padrão.

Na Tabela 15 estão descritos a linha de emissão, a faixa de concentração e o limite de quantificação estabelecidos para cada elemento quantificado pelo método, para as análises das amostras de sedimento.

TABELA 15 – Linhas de emissão, faixas de concentração e limites de quantificação utilizados na análise de sedimentos por ICP-OES

Elemento	Linhas de Emissão (nm)	Faixa de Concentração (mg L⁻¹)	Limite de Quantificação (mg L⁻¹)
Ag	328,068	0,10 – 1,20	0,10
Al	257,510	0,50 – 600	0,50
B	249,773	0,10 – 1,20	0,10
Ba	455,403	0,01 – 12,0	0,01
Be	313,042	0,01– 1,20	0,01
Ca	318,128	1,00 – 300	1,00
Co	228,616	0,02 – 1,20	0,02
Cr	267,716	0,02 – 12,0	0,02
Cu	327,396	0,02 – 120	0,02
Fe	273,074	1,00 – 600	1,00
K	766,491	0,10 – 120	0,10
Li	670,784	0,01 – 1,20	0,01
Mg	279,079	0,05 – 300	0,05
Mn	280,106	0,05 – 60,0	0,05
Mo	386,411	0,10 – 12,0	0,10
Na	589,592	0,50 – 300	0,50
Ni	341,476	0,50 – 120	0,50
P	177,500	0,05 – 12,0	0,05
Sb	206,833	0,05 – 12,0	0,05
Sc	335,373	0,02 – 1,20	0,02
Si	288,158	1,00 – 24,0	1,00
Ti	391,346	0,10 – 120	0,10
V	292,464	0,03 – 12,0	0,03
Zn	213,856	0,02 – 1,20	0,02

4.4.4. Tratamento Estatístico dos Dados – Análise Multivariada

A análise multivariada está relacionada com um conjunto de métodos estatísticos que torna possível a análise simultânea de mais de duas variáveis. A fim de obter-se um melhor entendimento da base de dados obtida, foram utilizadas duas técnicas de análise multivariada, a análise fatorial e a análise de conglomerados (*clusters analysis*). Para isso, foi utilizado o programa estatístico Statistica 8.0 (STATSOFT).

4.4.4.1. Análise Fatorial

A análise fatorial é uma técnica multivariada que considera simultaneamente todas as variáveis e que avalia as inter-relações existentes entre cada uma delas, buscando a sumarização dos dados. Esta técnica tem por objetivo encontrar um meio de condensar a informação contida nas variáveis originais em um conjunto menor de variáveis estatísticas (fatores) com uma perda mínima de informação (CORRAR et al., 2007).

A análise fatorial com extração dos componentes principais foi realizada submetendo a matriz à rotação *Varimax* (onde o valor de corte é igual a 1). Para o tratamento estatístico foram considerados os resultados das análises dos metais ambientalmente disponíveis nas amostras de sedimento, bem como os dados obtidos de matéria orgânica e granulometria, considerando para esta apenas as porcentagens resultantes de fração < 0,250 mm.

4.4.4.2. Análise de Conglomerados (*Clusters Analysis*)

A análise de conglomerados é uma técnica multivariada cuja finalidade primária é agregar objetos com base nas características que eles possuem,

formando grupos por meio da análise das semelhanças e diferenças existentes entre suas características (CORRAR et al., 2007).

Para esta análise foi utilizado o procedimento *single linkage*, também chamado de abordagem do vizinho mais próximo, método baseado na distância mínima entre os objetos. Para medir a similaridade ou dissimilaridade entre as variáveis foram adotadas as distâncias euclidianas, assim, as menores distâncias indicam maior similaridade.

Com a mesma base de dados utilizada na análise fatorial, foi realizada a análise de conglomerados. Neste caso, foram gerados dendogramas para identificar as similaridades e dissimilaridades entre os pontos de amostragem e entre as variáveis analisadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos neste estudo foram trabalhados a fim de:

- Determinar o teor de matéria orgânica e a distribuição granulométrica dos sedimentos coletados para obter informações de alguns dos fatores que podem influenciar na mobilização dos contaminantes no compartimento;
- Validar metodologia analítica para determinação de metais em sedimentos pela técnica GFAAS;
- Comparar métodos de solubilização de amostras de sedimento de modo a verificar aquele mais adequado para a avaliação de metais ambientalmente disponíveis;
- Realizar uma avaliação da qualidade da água do sistema hidrográfico Tocantins-Araguaia, quanto à contribuição de metais tóxicos na fração ambientalmente disponível de sedimentos.

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SEDIMENTO

5.1.1. Teor de Matéria Orgânica

A determinação do teor de matéria orgânica é uma ferramenta importante neste tipo de estudo, visto que alguns pesquisadores relatam a existência de uma relação entre o teor de matéria orgânica e a concentração de elementos-traço em sedimentos aquáticos (LEMES, 2001; BAIRD, 2002; BONAI et al., 2009; BELO et al., 2010; FRANKLIN et al., 2012).

Na Tabela 16 são apresentados os valores determinados para matéria orgânica nos sedimentos coletados.

TABELA 16 – Resultado da matéria orgânica (em %)

Ponto	Matéria Orgânica (%)
01	4,74 ± 0,56
03	14,19 ± 0,43
06	5,64 ± 0,07
08	1,42 ± 0,09
20	2,77 ± 0,08
21	3,74 ± 0,04
30	3,47 ± 0,29

n = 2

Os valores obtidos mostram que os sedimentos analisados são de natureza mineral, com moderado conteúdo de matéria orgânica, visto que, com exceção do sedimento coletado no ponto 03, todos os outros pontos apresentaram menos de 10% de matéria orgânica em peso seco (BONAI et al., 2009; BELO et al., 2010).

O teor de matéria orgânica é um fator que pode promover a retenção dos metais. As partículas orgânicas podem mobilizar de 1 a 10% (peso seco) de Ag, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, V e Zn, o que demonstra que os ácidos húmicos e fúlvicos, atuando como agentes complexantes, são grandes responsáveis pelo enriquecimento de metais em sedimentos (Lemes, 2001).

Segundo Bonai et al. (2009), a matéria orgânica tem boa capacidade de retenção de metais tóxicos, concentrando tais elementos no ambiente, o que pode acarretar no impacto do meio, ou também pode auxiliar na remoção destes metais em ambientes contaminados.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 16 é possível perceber que o sedimento do ponto 03 é o único que apresenta um teor de matéria orgânica acima de 10%. Este ponto está localizado no Córrego Côco, na zona rural do município de Paraíso do Tocantins, a 10 km da cidade. Ao redor do local de coleta existem pequenas propriedades onde são realizadas as atividades de agricultura e pecuária, fato que pode ter sido relevante para o teor de matéria orgânica encontrado, visto que em tais atividades são muito utilizados compostos orgânicos sintéticos, como pesticidas e fertilizantes, além da contribuição da vegetação local.

5.1.2. Granulometria

A análise granulométrica é outra ferramenta que se relaciona com a incorporação de metais em sedimentos devido à fixação destas espécies por adsorção sobre as superfícies minerais do sedimento, como areia, silte e argila.

Muitos estudos sobre análise granulométrica têm demonstrado significativa relação entre a concentração de metais e o tamanho das partículas do sedimento. Estes trabalhos demonstram que normalmente partículas mais finas contêm as maiores concentrações de metais, sendo estes elementos incorporados, principalmente, às frações minerais silte e argila ($< 0,063\text{mm}$) (QUINÁGLIA, 2006).

Segundo Franklin (2010), a fração de granulometria mais fina possui maior capacidade de retenção de contaminantes devido às suas elevadas razões de área e superfície, o que acarretam em uma grande capacidade de interação da fração silto-argilosa com íons e moléculas diversas.

Na Tabela 17 são apresentadas as porcentagens das frações dos sedimentos coletados, com a distribuição granulométrica realizada baseando-se na escala de Wentworth.

TABELA 17 – Resultado das frações granulométricas (em %) obtidas em cada amostra de sedimento

Ponto	Seixos e Grânulos (%)	Areia Muito Grossa (%)	Areia Grossa (%)	Areia Média (%)	Areia Fina (%)	Areia Muito Fina (%)	Silte e Argila (%)
01	32,67	15,51	11,19	11,17	17,81	8,91	2,74
03	9,02	22,49	19,84	15,72	18,44	12,31	2,17
06	5,14	6,22	6,05	10,08	38,41	25,40	8,71
08	1,07	1,84	7,89	35,63	39,43	9,31	4,83
20	37,29	14,99	19,37	18,71	6,99	1,65	0,99
21	7,06	5,74	10,83	25,29	16,50	25,77	8,81
30	29,98	10,61	9,88	17,93	20,64	8,39	2,57
n = 2							

Analisando a tabela acima, é possível perceber que os sedimentos coletados são de predominância arenosa, visto que em todos os pontos os sedimentos apresentaram uma fração areia > 60%. Com exceção dos pontos 06 (Córrego Água Fria) e 21 (Rio Taquaruçu Grande), os outros pontos possuem no máximo 5% de granulometria silte e argila.

A granulometria mais arenosa pode ser resultado de coletas em regiões mais superficiais do compartimento aquático. De acordo com Bevilacqua et al. (2009), os sedimentos de granulometria mais fina (silte e argila) se acumulam em áreas mais profundas de ambientes aquáticos.

A porcentagem da fração silte e argila, mesmo nos pontos onde sua porcentagem situou-se em torno de 9,0%, pode ser considerada baixa, se comparada com outros estudos em que tal porcentagem ultrapassa 60%. Nos estudos de Franklin et al. (2012), por exemplo, que foram realizados na região do reservatório Rio Grande, estado de São Paulo, a característica dos sedimentos é bem diferente, apresentando textura predominantemente argilosa. Conforme o autor, o alto teor de finos, e portanto, a presença de uma grande área superficial,

leva à uma maior capacidade de adsorção tanto de matéria orgânica, quanto de metais.

Os moderados conteúdos de matéria orgânica encontrados nos sedimentos da região podem estar relacionados com a composição de predominância arenosa do compartimento analisado. Como as partículas de areia possuem menores razões de área e superfície, estas têm menor capacidade de adsorção tanto de matéria orgânica quanto de contaminantes.

5.2. ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE DIGESTÃO

A comparação entre os métodos de digestão utilizados no presente estudo foi verificada para os elementos As, Cd, Pb e Se, utilizando-se a técnica Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS). Para iniciar tal estudo, foi necessário primeiramente verificar as temperaturas de pirólise e atomização para cada elemento nas diversas matrizes, a fim de obter-se uma maior sensibilidade durante as análises.

5.2.1. Otimização das Temperaturas de Pirólise e Atomização

As etapas de pirólise e atomização são de grande importância na técnica de absorção atômica com forno de grafite, pois eliminam a maior parte da matriz e atomizam o analito na forma de uma nuvem atômica para absorção da radiação característica. Na Tabela 18 são apresentadas as temperaturas obtidas nas diferentes matrizes.

TABELA 18 – Temperaturas ótimas (em °C) obtidas para a pirólise e a atomização dos elementos em estudo, para cada matriz analisada

Solução	Etapa	As	Cd	Pb	Se
Padrão	Pirólise	1200	400	1000	1200
	Atomização	2100	1300	1800	1800
SRM 8704 digerido (HNO ₃ e microondas)	Pirólise	1200	600	900	1200
	Atomização	2300	1100	1400	2400
SRM 8704 digerido (HCl e agitação)	Pirólise	1500	300	300	1200
	Atomização	2200	1100	1500	1900

Com estes resultados verifica-se que há uma grande influência das diferentes matrizes sobre as temperaturas de pirólise e atomização para os elementos em estudo. Observa-se que para As, Cd e Pb ocorrem variações nas duas etapas. Para o elemento As a temperatura de pirólise obtida varia de 1200 a 1500 °C, enquanto que a temperatura de atomização está entre 2100 e 2300 °C. O Cd apresenta uma temperatura de pirólise entre 300 e 600 °C, e uma temperatura de atomização de 1100 ou 1300 °C, enquanto que o Pb apresenta temperaturas de pirólise e atomização diferentes em todas as matrizes estudadas. Para o Se tal variação é observada apenas na temperatura de atomização, que varia entre 1800 e 2400 °C, enquanto que sua temperatura de pirólise é constante nas diferentes matrizes.

Diante de tantas variações, torna-se fundamental o uso destas condições otimizadas durante as análises posteriores.

5.2.2. Validação da Metodologia

Pelo fato do laboratório não dispor de uma metodologia validada para este estudo, foi necessário validá-la. Os parâmetros selecionados para avaliar o desempenho da metodologia empregada foram: curva analítica, linearidade, faixa de trabalho, limites de quantificação e detecção, recuperação e precisão. Na

Tabela 19 são apresentados alguns dos resultados obtidos com a validação da metodologia.

TABELA 19 – Faixa de trabalho, linearidade e limites de quantificação e detecção obtidos para a determinação dos metais por GFAAS

Elemento	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Linearidade	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)
As	0 – 100	0,9999	0,44	1,5
Cd	0 – 5	0,9998	0,01	0,1
Pb	0 – 100	0,9997	0,30	1,5
Se	0 – 100	0,9997	0,38	2,0

Analisando-se a Tabela 19 é possível verificar que todas as curvas analíticas construídas tiveram um coeficiente de correlação linear superior a 0,999. Tal valor é considerado suficiente, visto que a ANVISA (2003), recomenda um valor de r igual a 0,99, enquanto que o INMETRO (2003) indica um valor superior a 0,90.

O limite de quantificação obtido para cada elemento foi adotado como a menor concentração de analito que pôde ser quantificada, aceitando-se como nível de precisão, 10%. Já o limite de detecção foi calculado com base no desvio padrão das 7 replicatas da menor concentração aceitável do analito (limite de quantificação).

No presente estudo foram realizados dois processos de digestão de sedimento objetivando a extração dos metais ambientalmente disponíveis. O primeiro método, considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) um meio de extrair os metais ambientalmente disponíveis por lixiviação natural ou processos biológicos, empregou HNO_3 concentrado e aquecimento por meio de forno de microondas. O segundo método, que visa um mínimo ataque à matriz, utilizou HCl 0,1 M e agitação em temperatura ambiente.

Para avaliar a recuperação dos dois processos de solubilização de amostras de sedimento, foi utilizado o material certificado do NIST, SRM 8704, que fornece valores certificados e não certificados para vários elementos em sedimento de rio. É importante lembrar que estes valores certificados e não certificados são fornecidos para uma solubilização total das amostras de sedimento, podendo ser feita uma análise do nível de recuperação que cada método de digestão parcial estudado fornece. Nas Tabelas 20 e 21 são apresentados os resultados obtidos para os dois métodos de digestão utilizados no estudo.

TABELA 20 – Valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos na solubilização do material de referência certificado SRM 8704 utilizando o método USEPA 3051A

Elemento	Valor Certificado* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	Recuperação (%)
As	23,4	$19,4 \pm 0,2$	1,2	82,9
Cd	3,45	$3,1 \pm 0,2$	6,5	89,9
Pb	161	$134,1 \pm 6,5$	4,8	83,3
Se	1,1**	$0,95 \pm 0,03$	3,2	86,4

n = 7

* Valores certificados para a abertura total do material de referência SRM 8704 Buffalo River Sediment;

**Valor não certificado

TABELA 21 – Valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos na solubilização do material de referência certificado SRM 8704 utilizando HCl 0,1 M e agitação em temperatura ambiente

Elemento	Valor Certificado* ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor Encontrado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	DPR (%)	Recuperação (%)
As	23,4	$7,2 \pm 0,1$	1,4	30,8
Cd	3,45	$2,44 \pm 0,05$	2,0	70,7
Pb	161	$77,8 \pm 3,6$	4,6	48,3
Se	1,1**	-	-	-

n = 7

* Valores certificados para a abertura total do material de referência SRM 8704 Buffalo River Sediment;

**Valor não certificado

Por meio dos resultados obtidos nas Tabelas 20 e 21, observa-se que o método de extração com HCl 0,1 M realmente é bem mais brando que o método com HNO_3 8 M e microondas. Como observado por Bettiol et al. (2008) a extração com HCl diluído em temperatura ambiente é uma técnica simples e adequada para avaliar a fração de metais de origem antropogênica, enquanto que o processo com HNO_3 concentrado e aquecimento em forno de microondas, é uma alternativa para os métodos mais complexos de digestão total, não sendo suficiente para digerir apenas a matriz de silicato dos sedimentos. Apesar de ambos serem considerados procedimentos analíticos para extração de metais ambientalmente disponíveis, nota-se uma recuperação muito mais baixa no processo que utiliza HCl 0,1 M, o que se deve, provavelmente, ao fato da solubilização ser realizada por um ácido diluído a frio, ocorrendo processo inverso no método com HNO_3 8 M, que utiliza ácido concentrado e aquecimento em forno de microondas.

Além da recuperação mais baixa, observa-se também que o procedimento com HCl 0,1 M não é eficiente para recuperar Se, tal fato pode estar relacionado com a forte interação entre o elemento e a matriz mineralógica dos sedimentos. Além disso, alguns sais de selênio, como o SeS_2 , não são

decompostos em presença de ácido clorídrico, ao contrário do que ocorre em meio de água-régia ou ácido nítrico, sendo um fato relevante para a não recuperação do elemento no meio lixiviante considerado.

A recuperação obtida para o processo de solubilização baseado no método USEPA 3051A está dentro dos critérios de aceitabilidade de recuperação estabelecidos pela USEPA, visto que os valores para todos os elementos estão dentro da faixa de aceitabilidade ($75\% < R < 125\%$). Já para o processo utilizando HCl 0,1 M a frio, pode-se considerá-lo eficaz, visto que determina os metais mais fracamente ligados, àqueles associados às fases mais instáveis e reativas no sedimento.

A precisão da metodologia analítica foi determinada pelo cálculo do desvio padrão relativo para uma série de medições sucessivas dos analitos durante o processo de validação. Todas as análises realizadas obtiveram um DPR% menor que 10%, valores que estão dentro dos limites de aceitabilidade estabelecidos pelo processo, podendo a metodologia, ser então, considerada precisa.

5.2.3. Análise de Metais

Nas Figuras 11, 12, 13 e 14 são apresentados os resultados obtidos para As, Cd, Pb e Se em amostras provenientes dos dois métodos de digestão de sedimento considerados no estudo.

FIGURA 11 – Distribuição de As nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia

FIGURA 12 – Distribuição de Cd nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia

FIGURA 13 – Distribuição de Pb nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia

FIGURA 14 – Distribuição de Se nas amostras de sedimento solubilizadas nos pontos de coleta da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia

Analisando as Figuras 11, 12, 13 e 14 é possível observar que o processo de digestão que utiliza HNO_3 concentrado é mais eficaz, visto que extrai maiores concentrações dos metais em estudo, enquanto que o método que utiliza HCl diluído é mais sensível, adequado para avaliar os metais ambientalmente disponíveis, podendo-se notar que, em alguns pontos, com este segundo método, os metais nem chegam a ser recuperados. As concentrações obtidas pelo procedimento de digestão com HNO_3 concentrado e aquecimento em forno de microondas foram superiores aos resultados determinados pelo método de digestão com HCl diluído a frio. Esses resultados já eram esperados e corroboram tanto com a validação realizada para esta metodologia, como também com a literatura (BETTIOL et al., 2008).

Observa-se a distribuição do elemento As em todos os pontos coletados, porém apenas com o método de digestão com HNO_3 , enquanto que o Pb é o único elemento encontrado em todos os pontos e em todas as condições utilizadas. O Se é encontrado apenas nos pontos 3 (Córrego Côco) e 6 (Córrego Água Fria), e, como esperado, não foi recuperado com a extração utilizando HCl diluído.

Para o Cd, destaca-se os pontos 03 (Córrego Côco) e 21 (Rio Taquaruçu Grande) em que o elemento é encontrado nas duas condições avaliadas.

Observando os resultados obtidos de distribuição dos elementos em sedimento e os valores encontrados para recuperação dos elementos na validação da metodologia, pode-se concluir que a extração com HNO_3 concentrado é um processo que obtém uma solubilização quase total do sedimento, podendo-se observar na Tabela 20 que tais valores ultrapassam 80% de recuperação. Porém tais condições podem ser consideradas muito drásticas para ocorrerem no ambiente naturalmente ou por consequência de atividades humanas, visto que a concentração do ácido é muito alta, 8 M, além de serem utilizadas altas temperaturas e pressões dentro do forno de microondas. Já as condições utilizadas no método de extração mais brando, estas já podem ocorrer com maior facilidade na natureza, visto que o processo é realizado com um ácido

diluído em temperatura ambiente, podendo ser considerado um método mais adequado para solubilização dos metais ambientalmente disponíveis.

5.3. ESTUDO DA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO

5.3.1. Variação da Concentração dos Metais Ambientalmente Disponíveis

Este estudo teve como objetivo fazer uma análise da qualidade dos sedimentos coletados, quanto à contribuição dos metais ambientalmente disponíveis. Para tal estudo foi utilizada a digestão parcial dos sedimentos com HCl 0,1 M e agitação em temperatura ambiente, que, apesar de não ser um método normatizado pela USEPA, pode ser considerado como um processo que se aproxima do que se pode encontrar na natureza, e portanto, aquele utilizado nos laboratórios do CQMA, onde as análises foram realizadas.

Foram escolhidos 29 elementos para este estudo, para assim realizar uma avaliação ampla da qualidade do compartimento analisado. Os elementos determinados foram: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Se, Si, Ti, V e Zn. Nas próximas figuras são apresentados apenas os elementos que tiveram concentrações acima de seus limites de quantificação nas técnicas apropriadas.

FIGURA 15 – Distribuição de Al nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 16 – Distribuição de Ba nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 17 – Distribuição de Ca nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 18 – Distribuição de Cd nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 19 – Distribuição de Pb nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 20 – Distribuição de Co nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 21 – Distribuição de Cu nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 22 – Distribuição de Fe nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 23 – Distribuição de Mg nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 24 – Distribuição de Mn nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 25 – Distribuição de K nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 26 – Distribuição de Si nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 27 – Distribuição de Na nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 28 – Distribuição de V nos sedimentos nos pontos de coleta

FIGURA 29 – Distribuição de Zn nos sedimentos nos pontos de coleta

Analisando a distribuição dos elementos nos sedimentos pode-se perceber que o ponto de coleta 03 (Córrego Côco) apresentou as maiores concentrações de Al (1725 mg Kg^{-1}), Ba ($542,5 \text{ mg Kg}^{-1}$), Ca (1318 mg Kg^{-1}), Cd ($0,048 \text{ mg Kg}^{-1}$), Pb ($4,5 \text{ mg Kg}^{-1}$), Co ($6,8 \text{ mg Kg}^{-1}$), Cu ($14,3 \text{ mg Kg}^{-1}$), Fe (7600 mg Kg^{-1}), Mn ($257,5 \text{ mg Kg}^{-1}$), K (148 mg Kg^{-1}), Si ($997,5 \text{ mg Kg}^{-1}$), V ($20,5 \text{ mg Kg}^{-1}$), Zn ($17,2 \text{ mg Kg}^{-1}$). Um dos fatores que pode ter sido responsável pela elevada mobilização de metais neste ponto é o teor de matéria orgânica encontrado, visto que este ponto apresentou as maiores porcentagens de matéria orgânica, ultrapassando os 10%. Tais elementos podem ser de origem antrópica, devido à entrada pelo carreamento de poluentes, oriundos principalmente das atividades de agricultura e pecuária realizadas em pequenas propriedades próximas ao local de coleta, como também pode ser em decorrência de sua origem natural, visto que o local encontra-se em uma região de formação geológica diferente dos demais pontos de coleta, localizado em um ambiente geológico de Embasamentos de Estilos Complexos, enquanto que os outros pontos localizam-se em Bacias Sedimentares ou Depósitos Sedimentares Inconsolidados.

O Mg, pelo contrário, foi encontrado em maior concentração (300 mg Kg^{-1}) no ponto 30 (Córrego Água Suja), enquanto que o Na foi encontrado na mesma quantidade (150 mg Kg^{-1}) nos pontos 03 e 30.

Os elementos Al, Ba, Fe, K e Pb foram encontrados em todos os pontos coletados, enquanto que o Co foi determinado apenas no ponto 03.

A avaliação da qualidade dos sedimentos deste estudo foi realizada comparando os dados obtidos de concentração dos elementos com aqueles utilizados como valores orientadores de qualidade de sedimento estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME).

No Apêndice D são apresentados os valores de concentração (em mg Kg^{-1}) determinados para todos os elementos analisados neste estudo, bem como os valores orientadores TEL e PEL. Os elementos que possuem tal referência são As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni (baseado na Resolução CONAMA nº 344/2004), Pb e Zn. Os elementos As, Cr, Hg e Ni não foram quantificados em nenhum local amostrado, visto que todos eles resultaram em concentrações abaixo do limite de

quantificação dos métodos utilizados. Já os elementos Cd, Cu, Pb e Zn, apesar de terem sido quantificados, apresentaram concentrações abaixo dos valores de TEL: a maior concentração de Cd foi $0,048 \text{ mg Kg}^{-1}$, enquanto que o TEL é $0,6 \text{ mg Kg}^{-1}$; o Cu teve como maior concentração detectada, $14,3 \text{ mg Kg}^{-1}$ e o valor de seu TEL é $35,7 \text{ mg Kg}^{-1}$; o Pb possui um TEL de $35,0 \text{ mg Kg}^{-1}$ e a maior concentração observada foi $4,5 \text{ mg Kg}^{-1}$; e o Zn, foi encontrado numa concentração de $17,2 \text{ mg Kg}^{-1}$, enquanto que seu valor orientador TEL é 123 mg Kg^{-1} . Com os valores obtidos abaixo dos valores orientadores estabelecidos pelo CCME, pode-se considerar que tais sedimentos não causam efeitos adversos para a biota.

Outra comparação que pode ser feita é utilizando os valores de concentração obtidos para As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn com os valores de concentração adotados pela CETESB para a classificação de contaminantes em sedimentos de água doce (Tabela 5). Por meio desta análise pode-se observar que, pelo fato de todas as concentrações obtidas terem sido inferiores ao valor orientador TEL, os sedimentos coletados nas águas do sistema hidrográfico Tocantins-Araguaia podem ser classificados como de qualidade ótima para todos os contaminantes considerados.

A presença de baixa quantidade de matéria orgânica (menos que 10% na maioria dos sedimentos coletados) e as concentrações mais baixas de metais tóxicos (todos os valores obtidos foram abaixo do limite TEL) corroboram com as menores proporções de sedimentos de granulação fina (menos de 5% de silte e argila na maioria dos sedimentos coletados).

Para auxiliar na avaliação da qualidade dos sedimentos, bem como as possíveis fontes dos níveis de concentração encontrados, foi realizado o tratamento estatístico dos dados.

5.3.2. Análise Estatística

Na Tabela 22 é apresentado um resumo da análise fatorial realizada, na qual são apresentados os autovalores obtidos para cada componente, bem como sua variabilidade explicada e a variabilidade acumulada.

TABELA 22 – Resumo da análise fatorial com extração dos componentes principais

Fator	Autovalor	Variabilidade explicada (%)	Variabilidade acumulada (%)
1	12,59	74,06	74,06
2	1,95	11,49	85,55
3	1,12	6,60	92,15

Com o tratamento estatístico realizado inicialmente e considerando apenas os autovalores acima de 1, foram gerados 3 fatores significativos, ou seja, 3 conjuntos de variáveis com dimensões de variabilidade comuns existentes, que conseguem explicar 92,15% da variabilidade total dos elementos. Observa-se que o fator 1 é o responsável por explicar a maior fração de variabilidade dos dados, 74,06%, enquanto que o fator 2 explica apenas 11,49% e o fator 3, 6,60%. Pode-se notar ainda uma relação entre a variabilidade explicada e o autovalor, visto que a variabilidade dos dados é cada vez menos explicada à medida que o autovalor de cada fator diminui.

Na Tabela 23 são apresentados os agrupamentos gerados com a base de dados obtida e as correlações existentes entre as variáveis. Foram considerados como representativos os coeficientes de correlação que apresentam valores maiores a 0,75.

TABELA 23 – Resultado da análise fatorial com extração dos componentes principais e rotação *Varimax* (valores > 0,75 selecionados)

Variáveis	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Al	0,94	0,24	-0,14
Ba	0,86	0,22	-0,23
Ca	0,65	0,68	-0,02
Cd	0,89	0,20	-0,07
Co	0,92	0,29	0,19
Cu	0,53	0,58	0,33
Fe	0,83	0,55	0,01
K	0,91	0,17	0,32
Mg	0,10	0,98	0,11
Mn	0,81	0,55	0,10
Na	0,36	0,89	0,14
Pb	0,91	0,39	0,03
Si	0,73	0,58	0,30
V	0,90	0,17	-0,11
Zn	0,71	0,59	-0,31
Fração de ensaio (< 0,250 mm)	0,03	-0,18	-0,93
Matéria Orgânica	0,93	0,30	0,05

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 22 e 23, as seguintes associações podem ser feitas:

- **Fator 1** (corresponde a 74,06% da variância total) é formado pelos elementos Al, Ba, Cd, Co, Fe, K, Mn, Pb, V e pela matéria orgânica. Os metais compreendidos possuem uma correlação positiva com a matéria orgânica, indicando que a distribuição destes elementos nos sedimentos coletados é controlada, principalmente, pelo teor de matéria orgânica. Segundo Fernandes et al. (2011), matéria orgânica juntamente com óxidos de ferro e manganês são considerados importantes sorventes de metais devido à sua grande área superficial.
- **Fator 2** (corresponde a 11,49% da variância total) é formado pelos elementos Mg e Na. Estes elementos apresentam uma alta correlação, acima de 0,89, pelo fato de serem comumente encontrados em fontes naturais.
- **Fator 3** (corresponde a 6,60% da variância total) é formado apenas pela variável fração de ensaio, que provavelmente não teve correlação com os níveis de concentração determinados para os elementos estudados, não influenciando, portanto, na retenção dos metais no sedimento.

Como os fatores 1 e 2 conseguem explicar 85,55% da variabilidade total dos dados, foi gerada a Figura 30 para auxiliar a interpretação.

FIGURA 30 – Análise de fatores: Fator 1 x Fator 2

Por meio do gráfico acima é possível notar a formação de dois grupos de correlação de variáveis, apesar de ambos situarem-se no mesmo quadrante:

- O primeiro grupo é formado pelos elementos Cu, Ca, Si, Zn, Fe e Mn. Os elementos Ca, Si e Fe estão relacionados pelo fato de serem elementos abundantemente encontrados na crosta terrestre, enquanto que o Mn é um metal presente em quase todos os tipos de solos. O elemento Zn, apesar de não ser um elemento de constituição, segundo Quináglia (2006), é um elemento que ocorre em sedimentos geralmente com a adsorção sobre o ferro e óxidos de manganês, argila mineral e materiais orgânicos.
- O segundo grupo é formado pelos elementos Co, Pb, V, Al, Ba, K, Cd e pela matéria orgânica. Com exceção do Al, que é um elemento bastante encontrado nos solos da região (Latossolo Vermelho-Amarelado e Plintossolo Pétrico) e do K, que é um elemento abundante na crosta terrestre, os outros elementos podem estar correlacionados por serem de origem antrópica. Os elementos Co, Pb e V são adsorvidos por ácidos húmicos e fúlvicos num teor de 1 a 10% (peso

seco), sendo a matéria orgânica grande responsável pelo enriquecimento destes metais nos sedimentos (LEMES, 2001). A presença de Pb em águas naturais é atribuída, principalmente, às atividades humanas por ser amplamente utilizado na forma de arseniato de chumbo em pesticidas (ALENCAR, 2011), enquanto que o Ba é bastante conhecido como um resíduo de mineração, sendo a mineração e o uso inadequado de fertilizantes e pesticidas, algumas das atividades que contribuem para a contaminação dos corpos d'água da região (ANA, 2009). Além destes, a presença de Cd em sistemas aquáticos deve-se, dentre outros fatores, ao uso de fertilizantes na agricultura (QUINÁGLIA, 2006).

Além da análise fatorial, outra ferramenta estatística utilizada foi a análise de conglomerados (*clusters analysis*). Nas Figuras 31 e 32 são apresentados os dendogramas obtidos.

FIGURA 31 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento utilizando os pontos de amostragem como variáveis

Observa-se na Figura 31 a formação de dois grupos principais A e B, com o grupo A formado apenas pelo ponto 03 e o grupo B formado pelos pontos 01, 06, 08, 20, 21 e 30. A dissimilaridade do ponto 03 (Córrego Côco) em relação aos outros pontos de amostragem está no teor de matéria orgânica encontrado, sendo o único que apresentou mais que 10% de matéria orgânica em peso seco, e também por apresentar as maiores concentrações dos elementos Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, K, Pb, Si, V e Zn. Tais elementos podem ser de origem antrópica, por carreamento de poluentes, como também pode ser de origem natural, associada com a formação do ambiente geológico.

O grupo B é constituído de 2 sub-grupos:

- B1: formado pelos pontos 08 e 20, o que se deve provavelmente pelo fato destes locais serem constituídos pelos sedimentos que apresentaram os teores mais baixos de matéria orgânica. Além disso, nestes pontos não foi verificada distribuição dos elementos Ca, Cd, Co, Na, Si, V e Zn, e para os elementos Al, Fe e Pb, estes são os pontos que apresentam as menores concentrações obtidas.
- B2: formado pelos pontos 01, 06, 21 e 30, que apresentam como similaridade as concentrações dos elementos Al, Ca, Pb, Fe e Mn acima dos pontos 08 e 20, e abaixo do ponto 03. Neste sub-grupo observa-se uma semelhança dos pontos 21 e 30 quanto ao teor de matéria orgânica. Em todos estes pontos de amostragem não foi verificada distribuição do elemento Co, enquanto que nos pontos 01, 06 e 30 não foi encontrado o elemento Cd.

FIGURA 32 – Dendrograma resultante da análise de agrupamento utilizando os metais analisados e o teor de matéria orgânica

Observa-se na Figura 32 que o elemento Fe fica separado de todas as outras variáveis consideradas: Si, Mg, Na, Mn, K, V, Zn, matéria orgânica, Cu, Pb, Co, Cd, Ba, Ca e Al. A dissimilaridade do elemento Fe se deve pelo fato dele estar presente em grande quantidade nos solos da região, tanto os Latossolos Vermelho-Amarelados, quanto os Plintossolos Pétricos, apresentam altos teores de óxidos de ferro. Outros elementos que se distanciam do resto das variáveis são Si, Al e Ca, sendo que os dois primeiros também estão presentes nos solos da região, tanto como óxido de alumínio como na forma do mineral caulinita (mineral de alumínio e silício) e o cálcio, como sendo um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre e que pode surgir em ambientes aquáticos devido ao intemperismo de silicatos e bicarbonatos. Outro elemento que apresenta-se sozinho é o Ba, presente em sistemas aquáticos tanto em função de fontes antrópicas quanto pela mineralogia da região.

As variáveis restantes formam dois sub-grupos:

- 1º sub-grupo (Mg, Na, Mn e K): considerados elementos de origem natural, sendo abundantes na crosta terrestre e em muitos tipos de solo. Tais elementos podem estar associados à fatores mineralógicos, ou seja, à formação do ambiente geológico, em que há um predomínio de rochas sedimentares provenientes do Paleozóico e Mesozóico.
- 2º sub-grupo (V, Zn, matéria orgânica, Cu, Pb, Co, Cd): neste grupo são predominantes os elementos de origem antropogênica. Estes elementos são fortemente complexados pela matéria orgânica, bem como adsorvidos por óxidos de ferro e manganês. Neste sub-grupo localizam-se metais tóxicos, como Pb e Cd, que não são elementos relacionados com fontes naturais. A correlação entre as variáveis Zn, matéria orgânica e Cu pode estar associada com a fonte antrópica de efluentes das cidades e aplicações de pesticidas. Em estudo nas bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, no estado de São Paulo, Lemes (2001) encontrou forte relação entre Cu e Zn, e sugeriu que tal fato pode estar relacionado com o lançamento na região de pesticidas como o sulfato de zinco e oxicloreto de cobre. Segundo Varol e Sen (2012), elementos como Zn, Cu, Pb, Co e Cd são derivados de fontes antropogênicas, podendo ser decorrentes, por exemplo, de descargas metálicas de usina de mineração de cobre. Chabukdhara e Nema (2012) também afirmam que metais tóxicos tais como Cu, Pb, Zn, Ni e Cd estão associados com fontes antropogênicas, enquanto que o Fe está normalmente presente em sedimentos em concentrações relativamente altas em condições naturais.

5.4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

- O estudo de comparação de metodologias de solubilização de metais ambientalmente disponíveis em amostras de sedimento apresentou como resultado a existência de diferenças significativas entre os dois métodos. O primeiro processo de digestão baseado no método da USEPA 3051A resultou em recuperações dos elementos estudados acima de 80%, que estão dentro da faixa de aceitabilidade do processo ($75\% < R < 125\%$), podendo ser considerado um método de solubilização quase total dos sedimentos, que fornece uma boa estimativa do teor de metais, produzindo uma eficiente solubilização do sedimento, não atingindo apenas a matriz silicato do compartimento. Por outro lado, foi observado no método de digestão com HCl diluído em temperatura ambiente, que este apresenta níveis de extração de metais mais baixos que os obtidos pelo primeiro método, além de não ser eficiente para a recuperação do elemento Se, fato que pode estar relacionado com a insolubilidade de alguns sais de selênio em ácido clorídrico, como é o caso do SeS_2 , que não se decompõe em HCl, porém se decompõe em HNO_3 . Este processo, apesar de apresentar uma recuperação mais baixa dos elementos As, Cd e Pb e não apresentar recuperação de Se, pode ser considerado mais representativo para a solubilização dos metais ambientalmente disponíveis, pois é um método mais brando, relativamente simples, com um mínimo ataque à matriz, suficiente para disponibilizar os metais presentes nas fases mais lábeis e instáveis do sedimento. Por estas razões e por ser um método que mais se aproxima das condições encontradas na natureza, o processo de digestão com HCl 0,1 M e agitação em temperatura ambiente foi escolhido para ser utilizado nos laboratórios do CQMA, nos quais estas análises foram realizadas.
- A análise estatística foi mais uma ferramenta utilizada para a avaliação da qualidade dos sedimentos, que contribuiu para o estudo por

correlacionar algumas das variáveis determinadas bem como para direcionar os elementos com as possíveis fontes de contribuição para o sistema hidrográfico estudado. A análise fatorial mostrou que as variabilidades comuns existentes entre os conjuntos de variáveis conseguem explicar 92,15% da variabilidade total dos elementos. Esta análise mostrou que grande parte da distribuição dos elementos pode estar relacionada com o teor de matéria orgânica presente nos sedimentos, como Al, Ba, Cd, Co, Fe, K, Mn, Pb e V, visto que tais elementos apresentaram uma correlação positiva com a matéria orgânica, enquanto que os elementos Mg e Na podem estar relacionados por serem encontrados abundantemente na natureza. Já a fração na qual foram realizados os ensaios ($< 0,250$ mm) não influenciou na retenção dos metais. A análise de conglomerados (*clusters analysis*) mostrou dissimilaridade entre o ponto de coleta 03 e os outros pontos, o que provavelmente se deve ao fato deste ponto ter apresentado as maiores concentrações dos elementos Al, Ba, Cd, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, K, Pb, Si, V e Zn, bem como o maior teor de matéria orgânica. Foi observado que o Fe é um elemento que se distancia dos demais, provavelmente em virtude de ser abundante nos tipos de solo locais (Latosolos Vermelho-Amarelados e Plintossolos Pétricos) fato que também pode ter influenciado na dissimilaridade do Si, Ca e Al, em relação aos demais elementos, em consequência destes serem abundantes na crosta terrestre, e, com exceção do Ca, também aparecem na pedologia local. Foi encontrada uma relação entre Mg, Na, Mn e K, que pode ser em virtude de sua abundância natural, e uma outra relação entre V, Zn, matéria orgânica, Cu, Pb, Co e Cd, sendo que tais elementos podem ser de origem antrópica. Os elementos Co, Pb e V são fortemente adsorvidos por matéria orgânica, enquanto que o Zn, a matéria orgânica e o Cu podem estar associados com o lançamento de efluentes das cidades locais, bem como com o lançamento de pesticidas utilizados nas atividades de agricultura na região.

- Os sedimentos da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia são caracterizados como de natureza mineral, com moderado conteúdo de matéria orgânica, visto que, com exceção do ponto de coleta 03, todos os outros locais apresentaram sedimentos com menos de 10% de teor de matéria orgânica. Outra característica dos sedimentos coletados é sua granulometria mais arenosa, visto que a maioria dos sedimentos coletados não apresentou nem 5% de fração silte e argila, sendo tais resultados em consequência, provavelmente, de coletas em regiões mais superficiais do compartimento aquático.
- A determinação dos metais ambientalmente disponíveis em sedimento foi realizada pelas técnicas GFAAS, CVAAS e ICP-OES. Os resultados obtidos mostraram baixos níveis de concentração dos elementos, sendo que alguns deles, Ag, As, B, Be, Cr, Hg, Li, Mo, Ni, P, Sb, Sc, Se e Ti não apresentaram concentrações quantificáveis. Os elementos que possuem valores orientadores TEL e PEL estabelecidos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME) resultaram em níveis de concentração abaixo do limite TEL (*Threshold Effect Level*), concentração na qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. Estes resultados também foram comparados com os valores adotados pela CETESB e com esta análise foi possível classificar os sedimentos coletados com uma qualidade ótima para os contaminantes considerados. Portanto, pode-se dizer que os sedimentos da região não são causadores de efeitos deletérios para a biota aquática e possuem uma qualidade satisfatória, não sendo capazes de provocar mudanças prejudiciais no meio aquático local caso sejam realizadas atividades de dragagem.

6. CONCLUSÕES

6.1. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SEDIMENTO

O método 3051A da USEPA que utiliza HNO_3 8 M e aquecimento em equipamento microondas e o método não normatizado que utiliza HCl 0,1 M e agitação em temperatura ambiente foram utilizados na solubilização parcial das amostras de sedimento para determinação dos metais ambientalmente disponíveis. A comparação entre as duas solubilizações mostrou haver diferenças significantes entre os dois métodos. O primeiro processo resultou em recuperações dos elementos acima de 80%, podendo ser considerado um método de digestão quase total dos sedimentos, fornecendo uma boa estimativa do teor de metais, enquanto que o segundo processo apresentou níveis de recuperação mais baixos, porém é o método que mais se aproxima das condições ambientais, sendo, portanto, o método utilizado nos laboratórios do CQMA.

6.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO SEDIMENTO

Quanto ao teor de matéria orgânica, os sedimentos da região hidrográfica do Tocantins-Araguaia são caracterizados como de natureza mineral, com moderado conteúdo de matéria orgânica. Enquanto que em relação à granulometria, tais sedimentos são caracterizados como de composição arenosa.

6.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO SEDIMENTO

Os elementos que possuem valores orientadores TEL e PEL estabelecidos pelo CCME apresentaram concentrações abaixo do limite TEL, o que mostra que os sedimentos dos locais de coleta raramente são causadores de

efeitos adversos para os organismos. A comparação com a classificação de contaminantes em sedimentos estabelecidos pela CETESB mostra que os sedimentos estudados apresentam qualidade ótima para os contaminantes considerados.

Portanto, pode-se afirmar que, até o presente momento, os sedimentos dos locais estudados não se encontram impactados, sendo considerados locais ainda preservados, mesmo o ponto 03 que apresentou as maiores concentrações para a maioria das variáveis estudadas.

APÊNDICE C – Resultado da análise de metais e elementos-traço nos sedimentos coletados (em $\mu\text{g mL}^{-1}$)

Elemento	LQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Concentração dos metais e elementos-traço em sedimentos ($\mu\text{g mL}^{-1}$)						
		P1	P3	P6	P8	P20	P21	P30
Ag	0,100	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Al	0,500	2,1 $\pm 0,3$	6,9 $\pm 0,8$	3,5 $\pm 0,1$	1,08 $\pm 0,04$	0,97 $\pm 0,05$	2,3 $\pm 0,4$	1,55 $\pm 0,07$
As	0,0015	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
B	0,100	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ba	0,010	0,27 $\pm 0,03$	2,17 $\pm 0,04$	0,63 $\pm 0,03$	0,33 $\pm 0,01$	0,33 $\pm 0,02$	1,6 $\pm 0,3$	0,508 $\pm 0,007$
Be	0,010	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ca	1,000	2,7 $\pm 0,3$	5,27 $\pm 0,08$	1,47 $\pm 0,05$	< LQ	< LQ	2,2 $\pm 0,4$	3,1 $\pm 0,4$
Cd	0,0001	< LQ	0,00019 $\pm 0,00002$	< LQ	< LQ	< LQ	0,000110 $\pm 0,000009$	< LQ
Co	0,020	< LQ	0,0272 $\pm 0,0006$	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cr	0,020	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cu	0,020	0,0262 $\pm 0,0003$	0,057 $\pm 0,002$	< LQ	0,025 $\pm 0,002$	< LQ	< LQ	0,0285 $\pm 0,0006$
Fe	1,000	7,7 $\pm 0,7$	30,4 $\pm 0,5$	7,57 $\pm 0,09$	3,2 $\pm 0,1$	2,0 $\pm 0,2$	9,3 $\pm 1,5$	12,0 $\pm 0,3$
Hg	0,0008	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
K	0,100	0,20 $\pm 0,01$	0,59 $\pm 0,04$	0,21 $\pm 0,01$	0,16 $\pm 0,04$	0,296 $\pm 0,003$	0,20 $\pm 0,03$	0,18 $\pm 0,04$
Li	0,010	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Mg	0,050	0,2707 $\pm 0,0009$	0,776 $\pm 0,006$	0,115 $\pm 0,004$	< LQ	0,15 $\pm 0,01$	0,25 $\pm 0,03$	1,2 $\pm 0,2$
Mn	0,050	0,24 $\pm 0,02$	1,03 $\pm 0,01$	0,118 $\pm 0,003$	< LQ	0,100 $\pm 0,005$	0,37 $\pm 0,07$	0,389 $\pm 0,001$
Mo	0,100	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Na	0,500	< LQ	0,6 $\pm 0,1$	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,60 $\pm 0,02$
Ni	0,500	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P	0,050	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pb	0,0015	0,0050 $\pm 0,0004$	0,0179 $\pm 0,0006$	0,0049 $\pm 0,0003$	0,0026 $\pm 0,0006$	0,00377 $\pm 0,00008$	0,008 $\pm 0,001$	0,0059 $\pm 0,0003$
Sb	0,050	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sc	0,020	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Se	0,0020	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Si	1,000	1,3 $\pm 0,1$	3,99 $\pm 0,03$	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,37 $\pm 0,05$
Ti	0,100	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
V	0,030	< LQ	0,082 $\pm 0,001$	0,0385 $\pm 0,0007$	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Zn	0,020	< LQ	0,0687 $\pm 0,0008$	0,029 $\pm 0,005$	< LQ	< LQ	0,033 $\pm 0,003$	0,037 $\pm 0,007$

APÊNDICE D – Resultado da análise de metais e elementos-traço nos sedimentos coletados (em mg Kg⁻¹). Comparação com TEL e PEL.

Elemento	Concentração dos metais e elementos-traço em sedimentos (mg Kg ⁻¹)								
	TEL	PEL	P1	P3	P6	P8	P20	P21	P30
Ag	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Al	-	-	525 ± 75	1725 ± 200	875 ± 25	270 ± 10	242,5 ± 12,5	575 ± 100	387,5 ± 17,5
As	5,9	17,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
B	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ba	-	-	67,5 ± 7,5	542,5 ± 10,0	157,5 ± 7,5	82,5 ± 2,5	82,5 ± 5,0	400 ± 75	127 ± 2
Be	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ca	-	-	675 ± 75	1318 ± 20	367,5 ± 12,5	< LQ	< LQ	550 ± 100	775 ± 100
Cd	0,6	3,5	< LQ	0,048 ± 0,005	< LQ	< LQ	< LQ	0,028 ± 0,003	< LQ
Co	-	-	< LQ	6,8 ± 0,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cr	37,3	90,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Cu	35,7	197	6,55 ± 0,08	14,3 ± 0,5	< LQ	6,3 ± 0,5	< LQ	< LQ	7,1 ± 0,2
Fe	-	-	1925 ± 175	7600 ± 125	1892,5 ± 22,5	800 ± 25	500 ± 50	2325 ± 375	3000 ± 75
Hg	0,17	0,486	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
K	-	-	50,0 ± 2,5	148 ± 10	52,5 ± 2,5	40 ± 10	74,0 ± 0,8	50 ± 7,5	45 ± 10
Li	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Mg	-	-	67,7 ± 0,2	194,0 ± 1,5	28,75 ± 1,0	< LQ	37,5 ± 2,5	62,5 ± 7,5	300 ± 50
Mn	-	-	60 ± 5	257,5 ± 2,5	29,5 ± 0,8	< LQ	25,0 ± 1,3	92,5 ± 17,5	97,3 ± 0,3
Mo	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Na	-	-	< LQ	150 ± 25	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	150 ± 5
Ni	18	35,9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pb	35,0	91,3	1,3 ± 0,1	4,5 ± 0,2	1,23 ± 0,08	0,7 ± 0,2	0,94 ± 0,02	2,0 ± 0,3	1,48 ± 0,08
Sb	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Sc	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Se	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Si	-	-	325 ± 25	997,5 ± 7,5	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	342,5 ± 12,5
Ti	-	-	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
V	-	-	< LQ	20,5 ± 0,3	9,6 ± 0,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Zn	123	315	< LQ	17,2 ± 0,2	7,3 ± 1,3	< LQ	< LQ	8,3 ± 0,8	9,3 ± 1,8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, Brasília, 02 jun. 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em: 05 jul. 2012.

AGUIAR, J. E.; MARINS, R. V.; ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n. 3, p. 304-323, 2007.

ALENCAR, A. M. **Estabelecimento de valores de referência a partir de estudo qualitativo das substâncias naturalmente presentes em águas de captação para abastecimento público**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2011.

ANA – Agência Nacional de Águas. **Cadernos de recursos hídricos 1 Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil**. Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos – Agência Nacional de Águas. Brasília: TDA Desenho & Arte Ltda, 2005. 172 p.

ANA – Agência Nacional de Águas. **Plano estratégico de recursos hídricos da bacia hidrográfica dos rios Tocantins e Araguaia: relatório síntese**. Agência Nacional de Águas. Brasília: ANA; SPR, 2009. 256 p.

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; JALBANI, N.; AFRIDI, H. I.; SHAH, A. Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake. **Chemosphere**, v. 70, p. 1845-1856, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo: determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C**. Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1996. 2 p. (NBR 13600).

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622p.

BARTOLI, G.; PAPA, S.; SAGNELLA, E.; FIORETTO, A. Heavy metal content in sediments along the Calore river: Relationships with physical-chemical characteristics. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. S9-S14, 2012.

BELO, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do Lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 613-617, 2010.

BETTIOL, C.; STIEVANO, L.; BERTELLE, M.; DELFINO, F.; ARGESE, E. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 1140-1151, 2008.

BEVILACQUA, J. E.; SILVA, I. S.; LICHTIG, J.; MASINI, J. C. Extração seletiva de metais pesados em sedimentos de fundo do rio Tietê, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 26-33, 2009.

BONAI, N. C.; SOUZA-FRANCO, G. M.; FOGOLARI, O.; MOCELIN, D. J. C.; DAL MAGRO, J. Distribution of metals in the sediment of the Itá Reservoir, Brazil. **Acta Limnol. Bras.**, v. 21, n. 2, p. 245-250, 2009.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

CCME – CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Protocol for the derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life**. 1995. Disponível em: <http://www.ccme.ca/assets/pdf/pn_1176_e.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2011.

CCME – CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. Update 2002. Disponível em: <http://www.ccme.ca/assets/pdf/sedqg_summary_table.pdf>. Acesso em: 05 maio 2011.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. **Chemosphere**, v. 87, p. 945-953, 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Sedimentos: determinação da distribuição granulométrica**. São Paulo: CETESB, 1995. 15p. (L6.160).

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Critérios para avaliação da qualidade de sedimento – Anexo VI**. Série Relatórios. São Paulo: CETESB, 2006. 4p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas de amostragem – Apêndice A**. Série Relatórios. São Paulo: CETESB, 2009. 44p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Índices de qualidade das águas, critérios de avaliação da qualidade dos sedimentos e indicador de controle de fontes – Apêndice B.** Série Relatórios. São Paulo: CETESB, 2010. 21p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. 326p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras. **Diário Oficial da União**, Brasília, 07 maio 2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>>. Acesso em: 05 jul. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 05 jul. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 07 abr. 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 05 jul. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 421, de 03 de fevereiro de 2010. Dispõe sobre revisão e atualização da Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, 04 fev. 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=621>>. Acesso em: 05 jul. 2012.

CORRAR, L. J.; PAULO, E.; FILHO, J. M. D. Análise multivariada para os cursos de administração, ciências contábeis e economia. 1ª ed. Editora Atlas, 2007. 568 p.

COTRIM, M. E. B. **Avaliação da qualidade da água na Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público.** 2006. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

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

DANTAS, E. S. K. **Procedimentos analíticos em determinações multi elementares de particulados do aerossol atmosférico para uso em modelo receptor**. 1999. Tese (Doutorado em Ciências na área de Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

DOBROWOLSKI, R.; ADAMCZYK, A.; OTTO, M. Comparison of action of mixed permanent chemical modifiers for cadmium and lead determination in sediments and soils by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 82, p. 1325-1331, 2010.

EISLER, R. **Handbook of Chemical Risk Assessment. Health Hazards to Humans, Plants, and Animals**. Three Volume Set. New York: CRC Press, 2000.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

FERNANDES, L.; NAYAK, G. N.; ILANGOVAN, D.; BOROLE, D.V. Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 91, p. 388-399, 2011.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. L. N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista da Gestão Costeira Integrada**, v. 10, n. 2, p. 229-241, 2010.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W. C.; LACERDA, L. D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Environmental Technology Letters**, v. 5, p. 567-575, 1984.

FRANKLIN, R. L. **Determinação de mercúrio total e orgânico e avaliação dos processos de metilação e desmetilação em sedimentos do Reservatório Rio Grande, Estado de São Paulo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FRANKLIN, R. L.; FERREIRA, F. J.; BEVILACQUA, J. E.; FÁVARO, D. I. T. Assessment of metals and trace elements in sediments from Rio Grande Reservoir, Brazil, by neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 291, p. 147-153, 2012.

GUILHEN, S. N. **Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV-AAS)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6ª ed. Editora LTC, 2005.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Arsenic, metals, fibres and dusts: a review of human carcinogens**. v. 100 C. IARC Monographs, 2012. 526p. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>>. Acesso em: 05 jul. 2012.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008: **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**. Revisão 01, 2003. 35 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_01.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2012.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008: **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 03, 2010. 20 p. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2012.

JESUS, T. A. **Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do Lago das Garças (São Paulo-SP), durante o século XX, com base nos estoques de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre**. 2008. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. **Espectrometria de absorção atômica**. Seminário: tópicos avançados em espectrometria de absorção atômica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LAGALANTE, A. F. Atomic Absorption Spectroscopy: A Tutorial Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 34, n. 3, p. 173-189, 2004.

LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004.

LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das Bacias Hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

LEPRI, F. G.; WELZ, B.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; BOHRER, D.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C.; HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H. Investigation of the feasibility to use Zeeman-effect background correction for the graphite furnace determination of phosphorus using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a diagnostic tool. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 65, p. 24-32, 2010.

MACÊDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental**. 2^a ed. CRQ-MG, 2006. 1028p.

MANNING, T. J.; GROW, W. R. Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry. **The Chemical Educator**, v. 2, n. 1, p. 1-19, 1997.

MARQUES, A. K. **Avaliação da qualidade da água do Ribeirão Taquaruçu Grande e da área de sua influência no Reservatório da Usina Hidrelétrica Luis Eduardo Magalhães, TO.** 2011. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Água: Manual de uso. Alguns passos na implementação do Plano Nacional de Recursos Hídricos.** Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. Brasília: MMA, 2006a. 109 p.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. **Caderno da Região Hidrográfica do Tocantins-Araguaia.** Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. Brasília: MMA, 2006b. 132 p.

PERKIN ELMER. **Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry.** The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, CT, USA, 1993.

PERKIN ELMER. **Guide to inorganic analysis.** Perkin Elmer Life and Analytical Sciences. Shelton, USA, 2004. 16 p.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos.** 1ª ed. São Paulo: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

QUINÁGLIA, G. A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista.** 2006. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental.** Porto Alegre: Bookman, 2004. 154p.

SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P.; OLIVEIRA, E. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro aplicando análises de componentes principais. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1107-1111, 2008.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório.** 2003. Tese (Doutorado em Ciências na área de Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SIMPSON, S. L.; BATLEY, G. E.; CHARLTON, A. A.; STAUBER, J. L.; KING, C. K.; CHAPMAN, J. C.; HYNÉ, R. V.; GALE, S. A.; ROACH, A. C.; MAHER, W. A. **Handbook for sediment quality assessment.** Bangor: CSIRO, 2005.

SNAPE, I.; SCOULLER, R. C.; STARK, S. C.; STARK, J.; RIDDLE, M. J.; GORE, D. B. Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. **Chemosphere**, v. 57, p. 491-504, 2004.

TOCANTINS. **Atlas do Tocantins: subsídios ao planejamento da gestão territorial**. Secretaria do Planejamento e da Modernização da Gestão Pública – SEPLAN, Superintendência de Pesquisa e Zoneamento Ecológico-Econômico, Diretoria de Zoneamento Ecológico-Econômico – DZE. 6. ed. rev. atu. Palmas: Seplan, 2012. 80 p.

TOWNSEND, A. T.; SNAPE, I.; PALMER, A. S.; SEEN, A. J. Lead isotopic signatures in Antarctic marine sediment cores: A comparison between 1 M HCl partial extraction and HF total digestion pre-treatments for discerning anthropogenic inputs. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 382-389, 2009.

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency. **Priority chemicals: chemical name & summary fact sheet**. Disponível em:
<<http://www.epa.gov/waste/hazard/wastemin/minimize/factshts/cadmium.pdf>>
Acesso em: 30 maio 2011.

U.S. EPA – United States Environmental Protection Agency. **Method 3051A**: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. United States, Revision 01, 2007. 30 p.

VAROL, M.; SEN, B. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. **Catena**, v. 92, p. 1-10, 2012.

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

YU, X.; YAN, Y.; WANG, WX. The distribution and speciation of trace metals in surface sediments from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 8, p. 1364-1371, 2010.