

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

19.577

Recebido em 04/05/02
A. L. A.

NÃO LIACS

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Retenção de Metais nos Sedimentos de Reservatórios Hídricos
da Bacia do Rio Gavião no Sudoeste da Bahia**

JOSÉ SOARES DOS SANTOS
Tese de doutoramento
Química Analítica

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
Orientadora

SÃO PAULO
19/02/2001

DEDALUS - Acervo - CQ



30100003724

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Retenção de Metais nos Sedimentos de Reservatórios Hídricos
da Bacia do Rio Gavião no Sudoeste da Bahia**

JOSÉ SOARES DOS SANTOS
Tese de doutoramento
Química Analítica

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
Orientadora

SÃO PAULO
19/02/2001

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S237r Santos, José Soares dos
Retenção de metais nos sedimentos de reservatórios hídricos
da bacia do Rio Gavião no Sudoeste da Bahia / José Soares dos
Santos. -- São Paulo, 2001.
113p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Oliveira, Elisabeth de

I. Química analítica ambiental I. T. II. Oliveira, Elisabeth
de, orientador.

540amb CDD

“Retenção de Metais nos Sedimentos de Reservatórios Hídricos da Bacia do Rio Gavião no Sudoeste da Bahia”

JOSÉ SOARES DOS SANTOS

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. JORGE CESAR MASINI
IQ - USP

Prof. Dr. SÉRGIO MASSARO
IQ - USP

Prof. Dr. KOSHUM IHA
ITA

Profa. Dra. MARIA DAS GRAÇAS ANDRADE KORN
UFBA

SÃO PAULO
19 DE MARÇO DE 2001.

Dedico

ao meu pai senhor Vicente,

a minha mãe senhora Isaura,

à minha querida esposa Maria Lúcia

e a minha linda filha Ariette Luize

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Professora Dra Elisabeth de Oliveira, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela sua orientação e amizade.

Ao Professor Dr. Miguel de la Guárdia, do departamento de Química Analítica da Universidade de Valência, pela sua orientação durante a minha permanência na Espanha.

Ao meu sogro senhor Rubens, minha sogra senhora Darcy, minhas cunhadas Marilena e Cristina, meus sobrinhos Guilherme e Vanessa, pela acolhida durante a minha permanência em São Paulo.

Ao Fábio pela amizade e pelas lindas fotografias dos pontos de coleta que estão ilustradas neste trabalho.

A todos os meus colegas do laboratório de Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

À CAPES - PICD pelo suporte financeiro.

Aos meus colegas departamento de Ciências Naturais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Aos meus amigos da espiritualidade que sutilmente contribuíram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

1.0. Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	4
1.2. Metas.....	4

CAPÍTULO 2

2.0. Generalidades.....	6
2.1 Retenção de Metais nos sedimentos.....	6
2.1.1 Elementos Majoritários: Na, K, Ca e Mg.....	6
2.1.2 Importância do carbonato na remoção de Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Sr^{+2} , Mn^{+2} e Zn^{+2}	8
2.1.3 Cobre, Zinco, Cádmio e Chumbo.....	11
2.1.4 Adsorção e coprecipitação de elementos traços em águas naturais.....	11
2.1.5 Mercúrio.....	12
2.2 Toxicidade dos Compostos Organomercuriais.....	14
2.3 Especificação do Mercúrio - Introdução.....	15
2.4 Amostragem.....	18
2.4.1 Amostras de água.....	18
2.4.2 Amostras de sedimento.....	19
2.5 Pré-tratamento das Amostras.....	20
2.5.1 Pré-concentração de mercúrio em amostras de água.....	20
2.5.2 Digestão de amostras de sedimento.....	21
2.6 Técnicas de Determinação.....	23
2.6.1 Determinação de metais em amostras ambientais por ICP- OES.....	23
2.6.2 Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em análises ambientais....	24
2.6.3 Espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP – MS) em análises ambientais.	25

CAPÍTULO 3

3.0	Atividades Experimentais.....	27
3.1	Área em Estudo.....	27
3.2	Amostragem.....	27
3.2.1	Coletas.....	30
3.2.2	Metereologia da região nos períodos que antecederam as coletas.....	31
3.3	Materiais e Equipamentos.....	35
3.3.1	Materiais.....	35
3.3.2	Reagentes.....	35
3.3.3	Equipamentos.....	36
3.3.4	Instrumentação.....	36
3.3.4.1	Determinação de metais por ICP-OES.....	36
3.3.4.2	Determinação de Cd e Pb por GFAAS.....	38
3.3.4.3	Solubilização das amostras de sedimento.....	39
3.4	Especiação do Mercúrio - Experimental.....	40
3.4.1	Separação das espécies de mercúrio por HPLC.....	40
3.4.2	Pré-concentração de Hg ²⁺ e MeHg em amostras de água	43
3.4.3	Extração de Hg ²⁺ , MeHg, EtHg e PhHg em amostras de sedimento.....	45

CAPÍTULO 4

4.0	Resultados e Discussões.....	49
4.1	Comportamento de Na, K, Ca e Mg No Ambiente em Estudo.....	50
4.1.1	Amostragem de dezembro de 1995 e janeiro de 1996.....	50
4.1.2	Amostragem de março e julho de 1996.....	55
4.1.3	Amostragem de janeiro de 1997.....	56
4.1.4	Amostragem de março de 1997.....	58
4.1.5	Amostragens de julho de 1997 a maio de 2000.....	60
4.2	Remoção de Ca, Mg, Cd, Pb, Sr, Mn e Zn para o Sedimento.....	68
4.2.1	Amostragem de dezembro de 1995, janeiro, março e julho de 1996.....	68
4.2.2	Amostragens de janeiro de 1997 a maio de 2000.....	72

4.2.3	Comportamento de Ca, Mg, Mn, Cd, Pb Sr e Zn na coluna d'água.....	80
4.2.4	Comportamento de Ca, Mg, Mn, Cd, Pb, Sr e Zn no sedimento.....	82
4.3	Comportamento de Co, Cu, Sn, Cr, Ni, V, Ti, Al e P no ambiente estudado.....	85
4.4	Comportamento do mercúrio total no sistema Rio Gavião / Represa Anajé.....	86
4.5	Especiação do Mercúrio - Resultados.....	89
4.5.1	Efeito da injeção simultânea na separação das espécies de mercúrio.....	90
4.6	Pré-concentração do metil mercúrio e mercúrio inorgânico em amostras de água.....	92
4.7	Extração das espécies de mercúrio em amostras de sedimento.....	96

CAPÍTULO 5

5.0.	Conclusões.....	100
------	-----------------	-----

CAPÍTULO 6

6.0	Referências Bibliográficas.....	104
-----	---------------------------------	-----

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 2.1	Valores de K_s e pH crítico para carbonatos de Ca, Mg, Pb, Cd, Sr, Mn, e Zn.....	10
Tabela 2.2	Valores de LD_{50} e EC_{50} para diferentes compostos de mercúrio.....	15
Tabela 2.3	Alguns procedimentos típicos de extração de mercúrio orgânico.....	17
Tabela 3.1	Medições mensais do volume de água no Reservatório Anajé.....	30
Quadro 3.1	Condições instrumentais na determinação dos metais em ICP – OES.....	37
Quadro 3.2	Comprimento de onda e limite de detecção dos metais em ICP – OES.....	37
Quadro 3.3	Soluções multielementares utilizadas no ICP – OES.....	38
Quadro 3.4	Programa de aquecimento do GFAAS para determinação de Cd e Pb.....	39
Quadro 3.5	Condições instrumentais na determinação das espécies de mercúrio em ICP-MS.....	47
Quadro 4.1	Programa de coletas de amostras.....	49
Tabela 4.1	Resultado das análises de água de dezembro de 1995, para Na, K, Ca e Mg.....	50
Tabela 4.2	Resultado das análises de água de janeiro de 1996, para Na, K, Ca e Mg.....	51
Tabela 4.3	Resultado das análises de sedimento de janeiro de 1996, para Na, K, Ca e Mg.....	51
Tabela 4.4	Matriz de correlação entre as variáveis das Represas e seus afluentes, dez/95.....	53
Tabela 4.5	Matriz de correlação entre as variáveis das Represas e seus afluentes, jan/96.....	54
Tabela 4.6	Resultado das análises de água de março de 1996, para Na, K, Ca e Mg.....	55
Tabela 4.7	Resultado das análises de água de julho de 1996, para Na, K, Ca e Mg.....	56
Tabela 4.8	Resultado das análises de sedimento de julho de 1996, para Na, K, Ca e Mg.....	56
Tabela 4.9	Resultado das análises de água de janeiro de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	57
Tabela 4.10	Resultado das análises de sedimento de janeiro de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	57
Tabela 4.11	Resultado das análises de água de março de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	58
Tabela 4.12	Resultado das análises de sedimento de março de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	59
Tabela 4.13	Resultado das análises de água de julho de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	63
Tabela 4.14	Resultado das análises de sedimento de julho de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	63
Tabela 4.15	Resultado das análises de água de dezembro de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	64
Tabela 4.16	Resultado das análises de sedimento de dezembro de 1997, para Na, K, Ca e Mg.....	64
Tabela 4.17	Resultado das análises de água de janeiro de 1998, para Na, K, Ca e Mg.....	65
Tabela 4.18	Resultado das análises de sedimento de janeiro de 1998, para Na, K, Ca e Mg.....	65
Tabela 4.19	Resultado das análises de água de julho de 1998, para Na, K, Ca e Mg.....	66
Tabela 4.20	Resultado das análises de sedimento de julho de 1998, para Na, K, Ca e Mg.....	66
Tabela 4.21	Resultado das análises de água de janeiro de 1999, para Na, K, Ca e Mg.....	67
Tabela 4.22	Resultado das análises de água de janeiro de 2000, para Na, K, Ca e Mg.....	67
Tabela 4.23	Resultado das análises de água de maio de 2000, para Na, K, Ca e Mg.....	68

Tabela 4.24 Resultado das análises de água de dez/95, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	69
Tabela 4.25 Resultado das análises de água de jan/96, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	69
Tabela 4.26 Resultado das análises de sedimento de jan/95, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	70
Tabela 4.27 Resultado das análises de água de mar/96, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	70
Tabela 4.28 Resultado das análises de água de jul/96, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	71
Tabela 4.29 Resultado das análises de sedimento de jul/96, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	71
Tabela 4.30 Resultado das análises de água de jan/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	72
Tabela 4.31 Resultado das análises de sedimento de jan/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	73
Tabela 4.32 Resultado das análises de água de mar/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	73
Tabela 4.33 Resultado das análises de sedimento de mar/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	74
Tabela 4.34 Resultado das análises de água de jul/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	74
Tabela 4.35 Resultado das análises de sedimento de jul/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	75
Tabela 4.36 Resultado das análises de água de dez/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	75
Tabela 4.37 Resultado das análises de sedimento de dez/97, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	76
Tabela 4.38 Resultado das análises de água de jan/98, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	76
Tabela 4.39 Resultado das análises de sedimento de jan/98, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	77
Tabela 4.40 Resultado das análises de água de jul/98, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	77
Tabela 4.41 Resultado das análises de sedimento de jul/98, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	78
Tabela 4.42 Resultado das análises de água de jan/99, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	78
Tabela 4.43 Resultado das análises de água de jan/00, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	79
Tabela 4.44 Resultado das análises de água de mai/00, para Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S.....	79
Tabela 4.45 Matriz de correlação entre as variáveis das amostras de água de dez/95 a mai/2000.....	81
Tabela 4.46 Matriz de correlação entre as variáveis do sedimento de dez/95 a jul/98.....	83
Tabela 4.47 Concentrações de Co, Cu, Cr e Ni na literatura.....	85
Tabela 4.48 Concentração de Hg total na água e no sedimento em jul/97.....	87
Tabela 4.49 Concentração de Hg total na água e no sedimento em dez/97.....	87
Tabela 4.50 Concentração de Hg total na água e no sedimento em jan/98.....	88
Tabela 4.51 Parâmetros cromatográficos para separação das espécies de Hg.....	90
Tabela 4.52 Parâmetros cromatográficos da injeção simultânea	91
Tabela 4.53 Comparação da injeção convencional e simultânea.....	92
Tabela 4.54 Capacidade de retenção da coluna de pré-concentração.....	93
Tabela 4.55 Taxa de recuperação de Hg ²⁺ e MeHg em diferentes eluentes.....	94
Tabela 4.56 Eficiência de eluição do n-butanol com uma solução 20 ng mL ⁻¹	95
Tabela 4.57 Eficiência de eluição do n-butanol com uma solução 25 ng mL ⁻¹	95
Tabela 4.58 Resultado da pré-oncentração de amostras de água mineral.....	96
Tabela 4.59 Teste de recuperação de Hg ²⁺ em amostra de sedimento.....	96

Tabela 4.60 Teste de recuperação de MeHg em amostra de sedimento.....97
Tabela 4.61 Teste de recuperação de EtHg em amostra de sedimento.....97
Tabela 4.62 Teste de recuperação de PhHg em amostra de sedimento.....98
Tabela 4.63 Concentração de MeHg, EtHg e PhHg nas amostras de sedimento.....99

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Relação entre as diversas espécies de CO ₂ em águas naturais.....	9
Figura 3.1	Pontos de coleta.....	29
Figura 3.2	Distribuição média mensal de chuva na região em estudo.....	29
Figura 3.3	Variações dos volumes de água armazenados na Represa Anajé.....	34
Figura 3.4	Cromatograma da separação das espécies de mercúrio.....	42
Figura 3.5	Cromatograma do processo de multiinjeção na especiação do mercúrio.....	43
Figura 3.6	Esquema do acoplamento dos sistemas HPLC e ICP-MS.....	46
Figura 3.7	Espectro da separação e detecção das espécies de mercúrio em HPLC/ICP-MS.....	48
Figura 4.1	Dendograma entre as variáveis nas amostras de dezembro de 1995.....	53
Figura 4.2	Gráfico das concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água de jan/97.....	60
Figura 4.3	Fotografia do ponto de coleta P3 no período de cheia.....	61
Figura 4.4	Fotografia do ponto de coleta P3 no período seco.....	61
Figura 4.5	Dendograma entre as variáveis nas amostras de água de dez/95 a mai/2000.....	81
Figura 4.6	Dendograma entre as variáveis do sedimento de dez/95 a jul/98.....	84
Figura 4.7	Gráfico dos teores de carbono total	84
Figura 4.8	Gráfico da concentração de Cu, Cd, Sn, Cr, Ni e Zn nos sedimentos.....	86
Figura 4.9	Gráfico da concentração de Hg total em função da variação sazonal.....	89

RESUMO

Estudo da retenção de metais nos sedimentos de grandes reservatórios construídos na região semi - árida do sudoeste da Bahia com o objetivo de regularizar a disponibilidade de água em rios intermitentes existentes na região, utilizando as técnicas: ICP-OES, GFAAS, CVAAS, de acordo com a concentração e tipo de metal.

Como o comportamento químico e a toxicidade do mercúrio sofre influência dos grupos que estão ligados ao metal, nas amostras de sedimento, realizou - se a separação cromatográfica e determinação de: Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+ utilizando - se HPLC acoplada ao ICP – MS.

Com o objetivo de especiar Hg^{2+} e MeHg^+ em amostras de água, foi desenvolvido um procedimento de pré-concentração e extração em coluna de fase sólida utilizando como suporte espuma de poliuretano enriquecida com diethiocarbamato, a separação e detecção das espécies foram realizadas em um sistema HPLC acoplado em um ICP-MS .

Foi aplicado o programa estatístico **SPSS** visando entender as variáveis geoquímicas capazes de promover uma caracterização da hidroquímica e estabelecer os fatores fundamentais que governam o comportamento geral dos recursos hídricos em estudo.

Em períodos de inundações ocorrem descargas de águas salinizadas no Rio Gavião e no Reservatório Anajé, provenientes dos pequenos reservatórios existentes em toda área drenada. Entretanto, imediatamente após o término das chuvas, o sistema começa a absorver o impacto causado pelo aporte das espécies químicas durante a inundação.

ABSTRACT

The retention of metals in the sediments of great reservoirs built in the semi - arid zone of the Southwest of Bahia was studied, with the objective of regularizing the readiness of water in existent intermittent rivers in the area, using the techniques: ICP - OES, GFAAS, CVAAS, accordingly to the metal type and concentration.

As the chemical behavior and the toxicity of the mercury are influenced by groups that are bond to the metal in the sediment samples, a chromatographic separation and determination of Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ and PhHg^+ was made using HPLC coupled to ICP - OES.

With the objective of Hg^{2+} and MeHg speciation in samples of water, a preconcentration procedure and extraction in column of solid phase using as support polyurethane foam enriched with diethylthiocarbamate was developed, the separation and detection of the species was accomplished in a HPLC system coupled to an ICP - OES.

The SPSS statistical program was applied seeking to understand the geochemical variables capable to promote a characterization of the hydrochemistry and to establish the fundamental factors that govern the general behavior of the hydric resources in study.

In periods of floods discharges of salinized waters happen in Gavião River and in the Anajé Reservoir, coming from the small reservoirs existent in all drained area. However, immediately after the end of the rains the system begins to absorb the impact caused by the contribution of the chemical species during the flood.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os recursos hídricos, em seu estado natural, possuem peculiaridades que a nível regional não permitem seu uso imediato pela sociedade. Sua variabilidade, quantitativa e qualitativa, exige a intervenção do homem, para transformação desses recursos, de modo a satisfazerem as demandas.

O Nordeste brasileiro dispõe de recursos d'água irregularmente distribuídos no tempo e no espaço, em decorrência de fatores meteorológicos e geomorfológicos desfavoráveis. Desta forma são necessárias medidas especiais de uso e disciplina de suas potencialidades.

A otimização do uso dos recursos hídricos na zona semi-árida do Sudoeste do Estado da Bahia se faz através dos açudes, equipamentos hidráulicos que permitem a regularização das vazões de um curso d'água, garantindo deste modo a disponibilidade durante o período de estiagem¹.

Os pequenos sistemas de acumulação, utilizados inicialmente apenas para suprimento de água limitados, deram hoje lugar a imensos, complexos e sofisticados empreendimentos com objetivos e finalidades tão diversas como a geração de energia, a irrigação em grande escala, o lazer, a piscicultura, o abastecimento de água de centros urbanos de porte, controle de cheias, perenização de rios e outras².

A Bacia do Rio de Contas, com área de 55.335 km², a mais importante do Sudoeste da Bahia, é quase toda formada por terrenos cristalinos, onde os recursos de água subterrâneos são escassos. O aumento da disponibilidade hídrica tem sido efetivado pela ativação dos recursos de superfície, sendo que atualmente existem mais de duas dezenas de açudes de grande e médio porte, com uma capacidade disponível total de armazenamento de mais de dois bilhões de metros cúbicos de água, da qual um volume significativo encontra-se com a qualidade deteriorada devido ao processo de salinização. Os reservatórios Anajé, construído no final dos anos 80, visando regularizar o Rio Gavião e, o Tremedal construído na década de 1960, situado ao sul do anteriormente citado, são bons exemplos deste problema^{1,3}.

Esses empreendimentos são, seguramente, uma das formas mais visíveis da interferência do engenho humano nas condições naturais, na busca de satisfação de suas necessidades básicas. Infelizmente, essa interferência tem trazido consigo alguns impactos

ambientais negativos e, em alguns casos em proporções desfavoráveis aos benefícios colhidos².

As águas que são drenadas das chuvas, antes de chegar aos reservatórios, correm sobre a superfície, lixiviando o terreno (solo e sedimento), interagindo a cada instante com o material que entra em contato. O material desprendido é carregado para os reservatórios através dos rios e ribeirões. Como apreciável parcela hídrica é perdida por evaporação e não por drenagem destes reservatórios, ocorre o aumento da concentração das espécies solúveis e a sedimentação das espécies de menor solubilidade quando estas atingem a saturação. Os metais sedimentados podem retornar para a coluna d' água, quando ocorrem alterações físico-químicas (temperatura, pH, alcalinidade e potencial redox), ou mesmo através de atividades biológicas e microbiológicas. Entretanto, observa-se um acúmulo dos metais nos sedimentos tendo em vista que parte do material permanece precipitado no fundo do reservatório^{4,5}.

A proposta deste trabalho surgiu pela preocupação de avaliar a influência de grandes reservatórios artificiais na mobilização de metais em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro, em virtude da intensificação da política de açudagem praticada pelos governos estaduais e federal, que é construção de represamentos para estocar água da época chuvosa visando o aproveitamento no período de estiagem. Para avaliar a dinâmica deste processo, foi escolhido o complexo Rio Gavião - Represa Anajé localizado na Região de Vitória da Conquista no Sudoeste do Estado da Bahia. O Rio Gavião apresenta um fluxo de água muito variável conforme a estação do ano, constituindo-se em um rio de regime temporário. A Represa Anajé foi construída há aproximadamente 15 anos sobre o curso do Rio Gavião, visando a sua perenização.

Nas amostras de água e sedimento foram realizadas determinações dos elementos Co, Cu, Sn, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Na, K, Al, Fe, Mg, S e Ca, por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-OES), para a determinação do Cd e Pb foi utilizada a técnica Espectrometria de Absorção Atômica com forno de Grafite (GFAAS), e na determinação do Hg total foi utilizando um sistema de geração de vapor atômico de mercúrio acoplado ao um Espectrometro de Absorção Atômica.

Como o comportamento químico e a toxicidade do mercúrio sofre influência dos grupos que estão ligados ao metal, houve necessidade de realizar a especiação do mercúrio. Para isso, nas amostras de sedimento, foram realizadas a separação cromatográfica do mercúrio inorgânico (Hg^{2+}) e das formas orgânicas de mercúrio: metil mercúrio ($MeHg^+$), etil

mercúrio (EtHg^+) e fenil mercúrio (PhHg^+), utilizando-se Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC). As determinações das espécies de mercúrio foram realizadas com o acoplamento do sistema cromatográfico em um Espectrômetro de Massa (ICP-MS).

Com o objetivo de especiar o mercúrio em amostras de água, foi realizado o estudo de pré-concentração e extração em coluna de fase sólida para Hg^{2+} e MeHg^+ em espuma de poliuretano enriquecida com dietilditiocarbamato de sódio NaDDC, a separação e detecção das espécies foram realizadas em um sistema HPLC acoplado a um ICP-MS.

Devido a superposição dos diferentes fatores (concentração por evaporação, idade do reservatório, enchentes e poluição), que afetam o processo da mobilização dos elementos no sistema, foi aplicado o programa estatístico **SPSS** visando desenvolver o estudo das variáveis geoquímicas capazes de promover uma caracterização da hidroquímica e estabelecer os fatores fundamentais que governam o comportamento geral dos recursos hídricos em estudo.

A circulação e distribuição das espécies químicas no sistema aquático é relativamente bem definida, entretanto sua dinâmica é influenciada pelas variações climáticas. Em períodos de intensas chuvas ocorrem nítidas alterações nas concentrações das espécies químicas dissolvidas nas amostras das águas do rio e do reservatório, este fato é atribuído à descargas provocadas por enchentes de águas salinizadas provenientes dos pequenos reservatórios existentes em toda área drenada. Contudo, observa-se que imediatamente após o término das chuvas o sistema começa a absorver o impacto causado pelo aporte das espécies químicas durante a inundação.

Sugerimos desta forma a possibilidade de uma adequação no manejo das grandes represas, no sentido de prevenir um acúmulo de espécies químicas nos reservatórios, principalmente nos períodos de inundações, quando as águas dos tributários normalmente apresentam concentração elevadas das espécies químicas. Esse manejo pode ser realizado a partir do controle da vazão de saída (comporta), tendo em vista que as saídas dos reservatórios se fazem através das infiltrações, das retiradas de água para várias formas de uso e da evaporação. Das três, as duas primeiras exportam conjuntamente água e as espécies químicas na concentração do momento, enquanto a evaporação retira somente a água e concentra a solução restante. Conforme as proporções das três saídas, a evolução da concentração das espécies químicas poderá ser muito diferente.

1.1 OBJETIVOS

- ✓ Determinação de metais na fração lixiviada do sedimento segundo o procedimento EPA 3051, a fim de estudar o impacto provocado pelo Reservatório Anajé na circulação e distribuição das espécies químicas na bacia do Rio Gavião.
- ✓ Estudo da especiação do mercúrio orgânico e inorgânico no sedimento, para subsidiar uma avaliação mais precisa dos níveis de toxicidade no ecossistema em estudo.

1.2 ATIVIDADES

Para atingir integralmente os objetivos propostos, foram necessários o desenvolvimento das metas relacionadas abaixo:

- ✓ Solubilizar amostras de sedimento utilizando um forno de microondas, sistema convencional ou fechado de acordo com o método EPA 3051, que é sugerido para a solubilização da fração lixiviada em amostras de solos e de sedimentos.
- ✓ Determinar a concentração de Co, Cu, Sn, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Na, K, Al, Fe, Mg, S e Ca, através da técnica de Espectrometria de Emissão Atômica Acoplada com Plasma de Argônio Induzido ICP-OES, em amostras de água e sedimento coletadas em diversos pontos do Rio Gavião e da Represa Anajé.
- ✓ Desenvolver um procedimento analítico para determinação simultânea de Cd e Pb em amostras de águas e sedimentos por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite com detecção simultânea (GF-SIMAA).

Determinar a concentração de mercúrio total em amostras de água e de sedimento utilizando um sistema de geração de vapor atômico de mercúrio acoplado a um Espectrômetro de Absorção Atômica (CVAAS).

Otimizar condições para separação das espécies de mercúrio (Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+) em um sistema de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC), implementando o processo de multiinjeção visando aumentar a frequência de amostragem.

Desenvolver um processo de extração das espécies de mercúrio (Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+) em amostras de sedimento, que seja compatível com o sistema de separação Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC)

Realizar o acoplamento do sistema HPLC a um detector ICP-MS para a determinação das espécies de mercúrio em amostras de água e de sedimento.

Realizar estudos de pré-concentração em fase sólida das espécies de mercúrio mediante o emprego de espumas de poliuretano enriquecidas com dietilditiocarbamatos para sua posterior eluição em linha e determinação pelas técnicas acopladas HPLC-ICP-MS.

Interpretar os dados obtidos, empregando um programa estatístico multivariado visando desenvolver o estudo das variáveis geoquímicas capazes de promover uma caracterização da hidroquímica e estabelecer os fatores fundamentais que governam o comportamento geral dos recursos hídricos em estudo.

2. GENERALIDADES

2. GENERALIDADES

2.1 RETENÇÃO DE METAIS NOS SEDIMENTOS

Os metais presentes nos fluxos de água naturais, são provenientes da lixiviação das substâncias químicas contidas nas rochas, drenagem de água chuva e descarga de águas de despejos urbanos e industriais. Os sedimentos são extensamente utilizados como indicadores ambientais por possuir uma elevada capacidade de retenção e acúmulo de elementos traços contidos na coluna d'água. A variação das condições ambientais pode remobilizar os metais que se concentram nos sedimentos de um rio ou de um reservatório, permitindo assim, a reentrada para a coluna d'água. Os metais pesados estão associados com a matéria orgânica na fração fina dos sedimentos ou adsorvidos nos hidróxidos ou óxidos de ferro e manganês, ou então precipitados como hidróxidos, sulfetos ou carbonatos. A maior parte dos contaminantes adsorvidos nos sedimentos não estão prontamente disponíveis para os organismos aquáticos, embora a variação de algumas características físicas e químicas como pH, salinidade, potencial redox e teores de quelatos orgânicos na água podem provocar a remobilização para a fase aquosa. Em consequência, sob certas condições ambientais, os sedimentos podem se tornar importantes fontes de poluição. A maioria dos estudos enfocam apenas a adsorção de metais pesados nos sedimentos. Porém, o lançamento para a coluna d'água do metal mobilizado através da desorção a partir de um sedimento, poderia produzir efeitos ambientais sérios. É, portanto pertinente, devido a preocupação em preservação do ambiente, citar alguns aspectos importantes sobre, retenção, remobilização e predominância dos elementos estudados neste trabalho, bem como a sua mobilidade nos ecossistemas aquáticos⁶.

2.1.1 Elementos majoritários: Na, K, Ca e Mg

O Na, K, Ca e Mg são os elementos mais abundantes dos ambientes aquáticos limpos, por isso, nesses ambientes são denominados de elementos majoritários. Nos corpos de águas superficiais, encontram-se associados principalmente com Cl^- , HCO_3^- , e em menor quantidade com CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e NO_3^- .

O sódio é um importante elemento na composição das rochas ígneas, com uma concentração de $2,81 \times 10^4$ mg Kg⁻¹. É um dos principais elementos dos feldspatos sódicos e feldspatóides. É encontrado em menor quantidade nos minerais glaucofanos⁷. O intemperismo das rochas magmáticas e silicatos, em geral libera sódio. O enriquecimento do Na nas águas naturais é uma consequência da alta solubilidade dos sais de sódio e da boa mobilidade desse elemento. A concentração do sódio nas rochas sedimentares é de $3,87 \times 10^3$ mg Kg⁻¹, nas rochas argilosas de $4,85 \times 10^3$ mg Kg⁻¹ e nas rochas carbonáticas⁷ de $3,93 \times 10^2$ mg Kg⁻¹.

A quantidade de sódio retido no processo de troca iônica do solo influi significativamente em suas propriedades físicas, inclusive na permeabilidade. A argila em estado floculado tem um efeito de agregação no solo^{8,9}. As águas que contêm uma elevada quantidade de Na⁺, causam a dispersão das partículas da argila, diminuindo a permeabilidade do solo. Quando o solo é irrigado com águas contendo altos teores de sódio, além de alterar a sua permeabilidade provoca um desequilíbrio no sistema de troca iônica do Na⁺ em relação ao Ca²⁺ e Mg²⁺, provocando um efeito negativo na disponibilidade dos nutrientes^{10,11}. Desta forma, para ser utilizada para irrigação, a água costuma ser avaliada através da Relação de Absorção do Sódio - RAS, que exprime a proporção relativa de Na⁺ em relação a soma (Ca²⁺ + Mg²⁺), evitando assim, a substituição dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ pelo Na⁺ no processo de adsorção do solo^{12,13,14 e 15}.

O potássio é liberado das rochas por intemperismo da mesma forma que o sódio. A concentração do potássio nas rochas ígneas é de aproximadamente $2,57 \times 10^4$ mg Kg⁻¹. Como o íon K⁺ é facilmente absorvido pelas argilas, explica-se as baixas concentrações relativas de potássio nas águas naturais e elevadas concentrações nas argilas. A solubilidade dos sais de potássio é elevada em água. Porém a sua concentração nas águas naturais é relativamente baixa, devido a sua participação do processo de troca iônica. Segundo (Rankana e Sahama, 1960)¹⁶, o valor da relação [Na⁺]/[K⁺] é de 1,09 nas rochas ígneas e de 27,84 nas águas do mar, mostrando desta forma, a grande mobilidade geoquímica do sódio comparando com o potássio^{5,7}.

Nas águas naturais o cálcio é liberado pelo intemperismo das rochas ígneas e, também constitui-se em um importante elemento dos depósitos de gipsita CaSO₄.2H₂O, anidrita CaSO₄, dolomita CaMg(CO₃)₂, calcita e aragonita CaCO₃. Em águas que contêm um elevado teor de dióxido de carbono dissolvido, o processo de dissolução do cálcio contido nos minerais carbonatados é favorecido, conforme a equação abaixo^{17,18}.

Nota da BCQ: No impresso, está faltando a página 8.

águas superficiais são dependentes das condições de temperatura, pressão, salinidade e pH do meio, conforme figura 2.1^{26, 27 e 28}

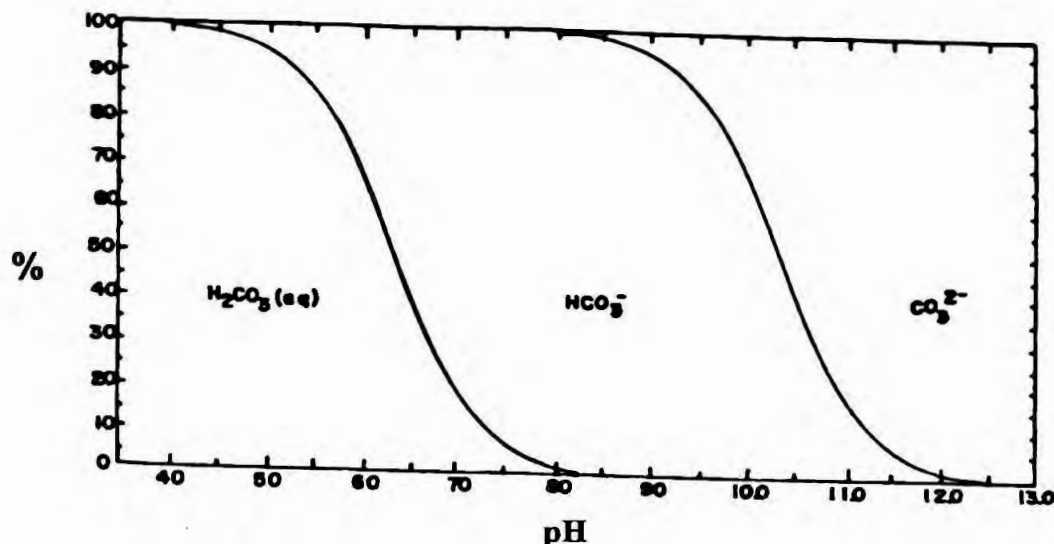


Figura 2.1. Relação entre as diversas espécies de CO₂ e o pH em águas naturais não marinhas^{7, 29}

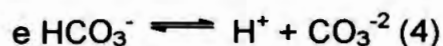
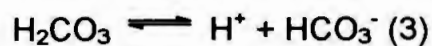
A maior parte dos íons HCO₃⁻ e CO₃²⁻, das águas naturais, encontram-se associados com os cátions Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺.^{30, 31}

A disponibilidade de CO₃²⁻ na coluna d'água e o pH do meio, constituem-se em importantes fatores nos processos de remoção para o sedimento ou remobilização para a coluna d'água dos íons metálicos: Ca²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺.^{6, 32}

No processo de interação entre a atmosfera e um reservatório de água superficial, o CO₂ presente na atmosfera entra em equilíbrio com o CO₂ da fase aquosa e, após a dissolução em água ocorrerá a reação:



A seguir o ácido carbônico formado dissocia-se em duas etapas:



Com base nas equações 3 e 4 as concentrações dos íons CO₃²⁻ e HCO₃⁻ livres, dependem do pH do meio, em consequência os teores de Ca²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺, livres ou precipitados sob a forma de seus respectivos carbonatos, torna-se uma função explícita do pH, como pode ser visto na tabela 2.1.^{32, 33, 34 e 35.}

Tabela 2.1. Valores de K_s e pH crítico (pH medido no limiar da precipitação) para CaCO_3 , MgCO_3 , PbCO_3 , CdCO_3 , SrCO_3 , MnCO_3 e ZnCO_3 . Os valores foram obtidos inicialmente em água pura à 25 °C e, depois equilibrado com CaCO_3 , MgCO_3 , PbCO_3 , CdCO_3 , SrCO_3 , MnCO_3 e ZnCO_3 , sob uma pressão $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}^{32,33}$

Carbonato	pKs	pH Crítico
MgCO_3	7,46	8,60
CaCO_3	8,30	8,32
SrCO_3	9,03	8,07
MnCO_3	9,30	7,99
ZnCO_3	10,00	7,76
PbCO_3	13,13	6,72
CdCO_3	13,74	6,51

Os íons Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Sr^{+2} , Mn^{+2} e Zn^{+2} , provavelmente estarão livres em solução nos corpos de águas, que apresentarem valores de pH de aproximadamente 6,0, tendo em vistas que os íons acima citados, sofrem hidrólises na faixa de valores de pH que variam de 6,0 a 10,5. Portanto, nas águas com essa característica, ao se encontrarem com uma água de caráter neutro ou alcalino e ricas em CO_3^{2-} , ocorrerá a precipitação e, uma consequente diminuição das concentrações destas espécies na coluna d'água. Do ponto de vista geológico este fenômeno é conhecido como barreira geoquímica, que é um ambiente, ao qual em curtas distâncias ocorre uma intensa diminuição da intensidade de migração das espécies químicas^{7, 36} e, esta desempenha um papel importante na formação de halos de dispersão das espécies químicas em um ambiente aquático.

Outros exemplos de barreiras geoquímicas podem ser a cobertura de plantas que concentram carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, criando condições para concentrar outros elementos que migram na água. Os humos são uma barreira biogeoquímica, que podem localmente enriquecer-se em metais. Também, são barreiras as colônias de microorganismos, principalmente as bactérias ricas em enxofre e ferro.

2.1.3 Cobre, Zinco, Cádmio e Chumbo

O comportamento esperado destes metais pode ser resumido como segue: sob condições oxidantes e meio ácido, esses elementos são todos solúveis e possuem uma boa mobilidade nos sistemas aquáticos^{6, 37}. Com a diminuição da concentração hidrogeniônica, suas concentrações na coluna d'água tendem a diminuir, primeiro devido a adsorção nos óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês (particularmente para Pb e Cu), o comportamento do cádmio é também drasticamente afetado pela adsorção na calcita, e depois devido a baixa solubilidade de seus carbonatos, óxidos e hidróxidos formados. Porém, sob condições redutoras e em presença de enxofre, todos os elementos podem ser imobilizados como sulfetos. Em um sistema aquático, nas condições redutoras, o processo de adsorção não é tão importante, porque os óxidos e hidróxidos de Fe III e Mn IV que são os principais substratos para o processo de adsorção, tendem a se dissolver nas condições redutoras^{6, 37}.

Todos os elementos citados são complexados pela matéria orgânica presente no ambiente aquático^{6, 38, 39}. Em geral, o cobre é o elemento que complexa mais fortemente, sendo que seu comportamento nos ambientes aquáticos é muito influenciado pela complexação com a matéria orgânica. Logo depois vem o chumbo, seguido do zinco e cádmio. As complexações do zinco e cádmio, através da matéria orgânica aquática, são importantes somente em ambientes que possuem concentrações de carbono orgânico dissolvido relativamente altas.

2.1.4 Adsorção e coprecipitação de elementos traços em águas naturais.

As concentrações de elementos traços nas águas naturais são freqüentemente muito mais baixas do que seria esperado. A razão mais comum para as baixas concentrações é o processo de adsorção do elemento sobre uma fase sólida⁶.

A adsorção acontece quando um íon dissolvido ou molécula é presa à superfície de um substrato sólido existente na água. A coprecipitação acontece quando uma espécie dissolvida fica incorporada como um componente secundário em uma fase sólida. Por exemplo, se adicionar sulfato em uma solução que contém bário e traços de rádio, o sulfato de bário precipitará arrastando o rádio, e o rádio será removido efetivamente da solução. Este é o processo de coprecipitação. Por outro lado, se sulfato de bário sólido é adicionado a uma solução que contém rádio, uma parcela do rádio será removido da solução por adsorção

sobre a superfície do sulfato de bário. Em sistemas naturais que envolvem óxidos e hidróxidos de manganês e ferro, os fenômenos adsorção e coprecipitação, se confundem⁶.

Os óxidos e hidróxidos de manganês e de ferro normalmente são encontrados finamente granulados, com uma área de superfície, freqüentemente, na ordem de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Os hidróxidos e óxidos de manganês têm capacidades de adsorção extremamente altas e afinidades de adsorção por metais pesados extremamente elevada. Jenne (1977)⁴⁰ revisou a literatura sobre a distribuição de elementos traços em solos e sedimentos e concluiu que os controles destes elementos são realizados principalmente pelo processo de adsorção em ferro sólido e óxidos de manganês e através da adsorção pela matéria orgânica sólida. Suarez e Langmuir (1976)⁴¹ documentaram que os metais Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ag, e Cd em um solo da Pensilvânia se encontram presentes em grande parte, em óxidos de manganês e de ferro.

Em valores de pH elevados, os metais traços estão fortemente adsorvidos pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Isto explica o porque dos solos alcalinos apresentarem freqüentemente deficiências na disponibilidade de elementos traços necessários para as plantas.

Os óxidos de ferro e de manganês também são utilizados como importante agentes de remoção de metais pesados no tratamento de águas residuárias, funcionando como um importante agente retardador da migração dos contaminantes em um corpo de água.

2.1.5 Mercúrio

O comportamento químico do mercúrio no ambiente é altamente complexo. A forma solúvel mais comum é o íon (mercúrico) Hg^{2+} e seu hidróxido $\text{Hg}(\text{OH})_2$, o mercúrio na forma reduzida é o íon (mercuroso) Hg_2^{2+} que é menos importante⁶. O mercúrio elementar tem um campo de estabilidade grande, é volátil e ligeiramente solúvel em água. O ciclo global do mercúrio é dominado através do transporte de vapores de Hg^0 pela atmosfera^{42, 43}. O mercúrio é transformado através de microorganismos em formas orgânicas, principalmente no monometil mercúrio $(\text{CH}_3\text{Hg})^+$ e no dimetil mercúrio $[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}]$. Estas formas orgânicas, além de serem altamente tóxicas, são voláteis e tendem a acumular-se na cadeia alimentar. É muito comum encontrar elevadas concentrações de Hg em peixes, que geralmente é resultado da acumulação de espécie organomercuriais.

As emissões de mercúrio (Hg) para a atmosfera são dispersas, tanto a nível regional com a nível global, conduzindo à contaminação das águas superficiais.

A solubilidade calculada de mercúrio elementar em água de chuva a 25 °C é de 0,03 pmol L⁻¹ (6 pg L⁻¹), a concentração do mercúrio no ambiente não contaminado é aproximadamente 1 ou 2 ng m⁻³. Lindqvist et al.(1986)⁴⁴ sugeriu que a concentração do mercúrio em água de chuva excede freqüentemente a solubilidade de mercúrio elementar, porque as formas iônicas de mercúrio estão presentes na água. As concentrações de mercúrio nas precipitações variam entre 10 e 200 ng L⁻¹, eventualmente podem encontrar valores tão elevados quanto 1200 ng L⁻¹.⁴⁵ Recentemente, estudos realizados com procedimentos extremamente limpos, indicaram concentrações de mercúrio total na água de chuva que variaram de 3 a 40 ng L⁻¹ nos Estados Unidos⁴⁶ e de 8 a 37 ng L⁻¹ na Escandinávia.

O transporte de Hg em uma bacia é reflexo da influência coletiva de várias interações: geológica, climática, hidrológica, uso do solo, cobertura do solo e características da bacia. Hurley (1995)⁴⁷ investigou a influência do uso do solo nas concentrações de mercúrio total e de metilmercúrio em 39 rios da bacia de Wisconsin. Concluiu que o transporte de Hg está associado principalmente ao carbono orgânico dissolvido (COD)⁴⁸.

A utilização de mercúrio em vários processos e produtos tem aumentado, tanto nas formas inorgânicas como nas formas organomercuriais. A preocupação com o uso do mercúrio aumentou drasticamente, quando descobriram que o mercúrio inorgânico poderia ser naturalmente metilado no ambiente. A idéia da contaminação ambiental pelo mercúrio surgiu com a descoberta de que seres humanos, pássaros e outros animais tinham sido envenenados comendo peixe e molusco que haviam acumulado grandes quantidades de metilmercúrio, lançados na baía de Minamata através do efluente de uma fábrica de acetaldeído. A seguir um episódio semelhante ocorreu em Niigata, Japão^{43, 49}.

As primeiras medições de mercúrio na água do mar foram realizadas na década de 1930, no Canadá e apresentaram valores médios de 0,03 µg L⁻¹. A concentração de mercúrio na água da Baía de Minamata, quando recebia os efluentes da fábrica que causou a morte de várias pessoas, variou de 1,6 a 3,6 µg L⁻¹.⁵⁰

Nos sedimentos a concentração de mercúrio varia de 10 a 200 µg Kg⁻¹. Vários estudos revelam que os sedimentos dos sistemas aquáticos têm sido contaminados pelo mercúrio, sendo que vem ocorrendo um aumento significativo na taxa de contaminação após a revolução industrial. A concentração de mercúrio nos sedimentos da Baía de Minamata, no período do incidente, alcançou concentrações de até 2010 mg Kg⁻¹, na confluência do canal de descarga da fábrica Chisso que despejou seu efluente contaminado com MeHg⁺.^{50, 51}

2.2 TOXICIDADE DOS COMPOSTOS ORGANOMERCURIAIS

O interesse social e científico sobre temas ambientais foi muito influenciado pela descoberta do envenenamento através do peixe com metil mercúrio proveniente da bioacumulação em Minamata (1950 – 1970) e, o envenenamento pelo consumo de pães, que foram produzidos de um trigo cujo grão tinha sido tratado com compostos organomercúriaes, no Iraque (1971 - 1972). As formas orgânicas de mercúrio entram no ambiente durante o seu processo de produção e, principalmente durante a sua utilização nas atividades agrícolas como praguicida, fungicidas ou conservação de sementes. Todavia, os níveis de metil mercúrio em amostras ambientais não podem ser explicados somente pela emissão do mercúrio orgânico. O fato é que em peixes não expostos a mercúrio orgânico é detectado mercúrio, sendo que mais de 80% deste mercúrio encontrado está na forma de metil mercúrio, evidenciando assim, a metilação biológica deste elemento⁵².

As formas orgânicas de mercúrio são normalmente mais tóxicas que as formas inorgânicas, devido sua elevada solubilidade em lipídios que facilita o seu acúmulo no organismo. O metil mercúrio é muito estável na maioria dos organismos, sendo que durante sua penetração nas membranas das células a ligação do grupo metil com o mercúrio permanece intacta. Os compostos alquilmercuriais podem ligar-se fortemente a grupos biológicos (sulfidrilas) tornando sua eliminação muito mais lenta do que a do mercúrio inorgânico. As combinações principais das formas orgânicas do mercúrio no organismo, ocorrem no cérebro e no sistema nervoso central^{52, 53}.

Para avaliar os níveis de toxicidade de alguns compostos orgânicos de mercúrio, Hempel et. all., (1995)⁵⁴, realizaram bioensaios com nematoides e *E. Coli* utilizando os testes LD₅₀ e EC₅₀ respectivamente. O teste LD₅₀ que foi realizado em uma espécie nematoide (*Panagrellus redivivus*) consiste em determinar a quantidade do composto de mercúrio, que mata 50% de uma população comparada com uma população controle da mesma espécie na ausência da substância. E o teste EC₅₀ que é a quantidade do composto de mercúrio capaz de inibir 50% de um processo metabólico, comparado com um controle na ausência da substância. Este teste foi utilizado no bioensaio com a bactéria *E. Coli*, para avaliar a mutagenidade / carcinogenicidade baseado na capacidade dos organismos para reconstituir os danos causados pela substância química em estudo, os resultados destes ensaios estão na tabela 2.2.^{54, 55, 56}

Tabela 2.2. Valores de LD₅₀ e EC₅₀ para diferentes compostos de mercúrio provenientes de dois bioensaios^{54, 57}.

Compostos de Mercúrio	Teste Chromotest	Teste Nematóide
	EC ₅₀ (mg L ⁻¹)	LD ₅₀ (mg L ⁻¹)
Hg ²⁺	0,1	4,0
MeHg ⁺	0,02	0,015
MeOEtHg ⁺	0,04	0,8
EtHg ⁺	0,03	0,35
EtOEtHg ⁺	0,04	0,1
PhHg ⁺	0,04	3,0

De acordo com a tabela 2.2, como era esperado, o mercúrio inorgânico apresenta níveis mais baixos de toxicidade e, o metil mercúrio por sua vez apresenta níveis mais elevados.

2.3 ESPECIAÇÃO DO MERCÚRIO.

O Hg normalmente é determinado na forma de vapor atômico utilizando métodos espectroscópicos. Entretanto, devido as diferenças de toxicidades entre o mercúrio inorgânico e suas formas orgânicas, surgiu na química analítica interesse na análise seletiva de mercúrio, em particular pelas técnicas que permitem a determinação simultânea tanto das formas orgânicas, quanto inorgânicas de mercúrio. Isso tudo conduziu ao desenvolvimento de vários procedimentos baseados em separação cromatográfica e acoplamento com espectrometria de absorção atômica (AAS)^{58, 59, 60}, fluorescência atômica (AFS)⁶¹, espectrometria de massa (ICP-MS)⁶² e espectrometria de emissão (ICP – OES⁶³ e MIP – OES)⁶⁴.

A técnica de separação mais popular utilizada é a cromatografia gasosa (CG) com colunas capilares. A grande desvantagem desta técnica são os problemas provocados pelas fortes interações do material da coluna com os compostos halogenados de mercúrio, polares. Para contornar esses problemas, normalmente, é realizada uma derivatização prévia dos compostos orgânicos de mercúrio com NaBEt₄ (tetraetilborato de sódio) ou NaBH₄ (boridreto de sódio) para substituir os grupos halogenados ligados aos compostos pelo radical etil ou pelo hidrogênio, transformando esses compostos em espécies apolares⁵².

A cromatografia líquida (CL) é uma técnica também muito utilizada para a especificação do mercúrio. Sua grande vantagem é a capacidade de separar simultaneamente as espécies de mercúrio tanto orgânica como inorgânica, preservando sua forma natural sem a necessidade de realizar uma derivatização prévia. Outra vantagem importante é que a separação pode ser realizada a temperatura ambiente. Em muitos casos, utiliza-se a cromatografia líquida em fase reversa com adição de agentes complexantes como ditiocarbamatos^{65, 66, 67} ou mercaptoetanol na fase móvel^{68, 69, 70}.

A maioria das amostras ambientais e biológicas são sólidas, necessitando desta forma de uma extração prévia do analito que está fortemente ligado à matriz. O processo de extração não deve provocar mudanças na composição dos analitos, e o meio extrator tem que ser compatível com os métodos cromatográficos utilizados na separação das espécies de mercúrio. Os métodos mais populares utilizados para remover as espécies de mercúrio orgânico da amostra é a extração líquido - líquido. Um dos primeiros métodos de extração das espécies de mercúrio orgânico em matrizes sólidas utilizando a extração líquido - líquido foi desenvolvido por Gage (1961)⁷¹, modificado por Westoo (1968)⁷² e, posteriormente por Hight et al(1987)⁷³, que consiste em uma extração por solvente orgânico (benzeno ou tolueno) contendo HCl, HBr, ou HI, posteriormente na fase aquosa adiciona cisteína ou tiosulfato para extrair o metil mercúrio. O haleto do cátion CH_3Hg^+ extraído em água, é liberado novamente por acidificação e, posteriormente é reextraído em benzeno ou tolueno.

Avanços ocorridos em análises de especificação de Hg em amostras ambientais na última década, proporcionaram algumas modificações no procedimento tradicional de Westoo⁷².

Atualmente existem diversos métodos de extração de matrizes biológicas e ambientais, alguns procedimentos utilizam microondas com potência controlada^{74, 75, 76}. A irradiação por microondas, durante anos foi utilizada para a digestão de amostras ambientais e biológicas visando a extração de analitos inorgânicos⁷⁷. Mais recentemente, tem crescido muito a aplicabilidade da microondas para a extração de vários tipos de substâncias orgânicas em amostras biológicas, de solo e de alimentos^{78, 79}. Para uma extração dos compostos orgânicos de mercúrio em amostras sólidas visando a especificação, o controle das variáveis: potência, temperatura, quantidade de ácido e volume de solvente adicionados, é muito importante para manter a forma natural dos analitos extraídos. As vantagens no uso do microondas sobre as técnicas convencionais, é a necessidade de um volume bem menor de solvente orgânico e a diminuição do tempo de extração que não passa de 10 minutos, podendo-se ainda realizar a extração simultânea de até 12 amostras⁸⁰.

Quando se utiliza a cromatografia gás (CG) como método de separação, o uso de NaBH_4 como um reativo de derivatização permanece predominante, apesar da pequena meia-vida (2h) do MeHgH formado. A Tabela 2.3. mostra alguns procedimentos de extração das espécies orgânicas de mercúrio em amostras biológicas e ambientais ^{82, 83, 84}.

Tabela 2.3. Alguns procedimentos típicos da extração de compostos orgânicos de mercúrio, visando especificação.

Matriz	Espécies	Procedimento
Peixe	MeHg^+ , Hg^{2+}	Amostra + TMAH, em microondas potência 20 W por 20 minutos, neutraliza - se com HAc 99%, tampona - se com HAc/NaAc pH 5,0 e derivatiza com 1,0 ml de NaBEt_4 1%, extração em hexano ⁵² .
Sedimento	HgMeEt , HgEt_2 ,	Amostra + HNO_3 2M em microondas, 60 W, 3 min. o sobrenadante neutralizado com solução NH_3 até pH 5,1 ml, derivatização com NaBEt_4 0,1% , extração em hexano ⁸⁵ .
Peixe	MeHg^+ , Hg^{2+} , EtHg^+ , PhHg^+	Amostra + solução saturada de NaCl + 0,1mL de HCl destilado, agitação por 15 minutos, 0,5mL do sobrenadante diluído para 50 mL e o pH ajustado para 4 com NaOH ⁸⁶ .
Solo	MeHg^+ , EtHg^+ , PhHg^+ , MeOEtHg^+ , benzoicoHg^+ toluiloHg^+	Amostra + acetato de amônio + H_2O para solubilizar o metil, etil, metoxietil e etoxietil mercúrio. Para metil e benzoico mercúrico adiciona - se 1M de KI + 0,1M de ácido ascórbico e 1M de ácido oxálico ⁸⁷ .
Tecidos biológicos	MeHg^+ , Hg^{2+} , EtHg^+	Amostra + TMAH, microondas potência 45W por 2,5 minutos. Uma alíquota purgado em um sistema Purge - and - Trop em 75 ml min^{-1} por 6 minutos, contendo tampão acetato e NaBEt_4 ⁷⁴ .
Material biológico	Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+	Amostras digeridas em metanol e KOH. O monometil Hg e Hg^{2+} , foram convertidos em derivados etil voláteis, metil mercúrio e dietil mercúrio, pela etilação da fase aquosa com NaBEt_4 ⁸⁸ .
Solo E Sedimento	MeHg^+ , EtHg^+ , PhHg^+	Amostra + tampão HAc/NaAc (pH 4) por 24 horas, em uma alíquota do sobrenadante adicionar NaCl e ajustar o pH para 4, a seguir adicionar KOH. Depois adicionar KBH_4 para derivatização do mercúrio.

Nota: A derivatização dos compostos orgânico de mercúrio após a extração, só se faz necessária quando utiliza-se a Cromatografia Gás (CG), para separação das espécies, portanto quando utiliza-se a Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC), esta etapa é eliminada.

TMAH (Hidróxido de tetrametilamônio); NaBEt_4 (Tetraetil borato de sódio); NaBH_4 (Boridreto de sódio)

2.4 AMOSTRAGEM.

2.4.1 Amostras de água

Não há uma técnica padronizada para coleta de águas superficiais. Na tentativa de aumentar a confiabilidade e a representatividade da amostragem, várias técnicas têm sido desenvolvidas por instituições, que vivenciam situações distintas, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico.

A distribuição heterogênea da qualidade, que ocorre nos corpos d'água superficiais, é determinante na escolha de uma técnica mais adequada de amostragem. São conhecidas variações espaciais das concentrações de substâncias na água nos diferentes pontos de uma seção transversal, bem como ao longo do eixo longitudinal do deslocamento. Estas variações ocorrem, principalmente, quando o sistema é heterogêneo, sendo formado por duas ou mais águas de diferentes composições, que estão em processo de mistura; mas também ocorrem quando o sistema é homogêneo e possui a distribuição heterogênea de determinadas substâncias, devido à presença de materiais não dissolvidos e a reações químicas ou biológicas em diferentes partes do sistema. Ao lado destas variações espaciais, também podem ocorrer variações temporais de forma cíclica ou de contribuições recebidas pelo corpo d'água.

Para definição da técnica mais adequada de coleta, é recomendável realizar uma investigação preliminar, a fim de avaliar o seu grau de heterogeneidade.

De forma mais difundida, a coleta de águas superficiais é feita normalmente através de simples frascos de vidro ou polietileno ou amostradores mais complexos. Em ambos os casos, deve ser evitada a coleta de amostras em áreas estagnadas ou em locais próximas à margem, e, o equipamento deve ser de material tal que não afete a composição da água amostrada.

Como procedimentos de coleta Branco et al(1991) ², sugerem o mergulho, manual e rápido, do frasco de coleta com a boca voltada para baixo, até a profundidade desejada, de modo a evitar a introdução de contaminantes superficiais. A seguir o frasco é direcionado de modo que a boca fique no sentido contrário a correnteza. Finalmente, inclina-se o frasco lentamente para cima a fim de permitir a saída do ar e o conseqüente enchimento do mesmo com água.

No estudo de metais em águas superficiais, segundo Van Loon (1985)²⁵, Cetesb (1987)⁸⁹ e Standard Methods (1985)⁹⁰, após a coleta as amostras devem ser acidificadas até pH menor que 2 com HNO₃ e, preservadas sob uma refrigeração de aproximadamente 4°C, até a realização da análise.

2.4.2 Amostras de sedimento

Normalmente entende-se por sedimentos todo o material insolúvel que se deposita no fundo dos corpos de água. Contudo, alguns especialistas consideram como sedimento também o material insolúvel suspenso na água; nestes casos, denominam-se respectivamente sedimento de fundo e material particulado. Considera-se como material particulado o resíduo não filtrável, retido por membrana de 0,45 µm. Esse material deve ser obtido diretamente através da filtração da amostra de água, antes da adição de qualquer preservante químico⁸⁹.

Os sedimentos de interesse ambiental são aqueles que permanecem nas camadas superficiais e, estão finamente divididos (fração < 63 µm). Desta forma, a retirada de alguns centímetros da camada superficial é suficiente para o desenvolvimento da maioria dos estudos ambientais.

De acordo com o guia de coleta e preservação de amostras de água da Cetesb(1987)⁸⁹, as amostras de sedimento podem ser obtidas através de dragas ou pegadores. Entre eles se destacam: pegador de Ekman, útil para coleta de silte, lodo e matéria orgânica em decomposição, em águas de pouca correnteza; pegador ou draga de Petersen, muito utilizado para amostragem de fundos de areia, cascalho e argila; pegador ou draga de Ponar, muito usado em lagos profundos e é capaz de amostrar os mais diferentes substratos, etc. Em locais não muito profundos, os sedimentos podem ser coletados manualmente com ajuda de tubos de plástico (PVC) com diâmetro de aproximadamente 50 mm. O amostrador de praia também é muito utilizado para coleta de sedimentos poucos profundos. Esse equipamento serve para isolar uma determinada área do solo, evitando desmoronamento de camadas superficiais e permitindo a melhor retirada de amostras de sedimento. O amostrador consta de um tubo de PVC rígido com 25 cm diâmetro.

As amostras coletadas devem ser acondicionadas em frascos de boca larga, de polietileno, para análise de metais, nutrientes e matéria orgânica, ou de vidro para análise de pesticidas, óleos e graxas. Recomenda-se congelar as amostras a -20 °C para preservar a

sua integridade, deixando uma alíquota sem refrigeração, para determinação de sua composição granulométrica⁸⁹.

2.5 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.

2.5.1 Pré-concentração de mercúrio em amostras de água

A determinação precisa de traços e ultratraços de metais pesados em amostras de águas naturais é um das tarefas mais importantes e desafiadoras da química analítica. As concentrações do mercúrio nestas águas são, normalmente, encontradas em níveis muito baixos, desta forma necessita-se de métodos altamente sensíveis para a determinação deste elemento. Devido a elevada sensibilidade, simplicidade, e ausência relativa de interferências, o sistema de gerador de vapor atômico de mercúrio acoplado ao espectrômetro de absorção atômico (CVAAS), tem sido muito utilizado para a determinação de mercúrio em amostras de águas naturais. Para melhorar o limite de detecção, várias técnicas diferentes que incluem coprecipitação⁹¹, troca iônica^{92, 93} e adsorção em quelantes⁹⁴ foram propostas para a pré-concentração de mercúrio de águas naturais^{95, 96, 97}.

O uso de diferentes agentes quelantes com elevada seletividade podem ser utilizados para a pré-concentração do mercúrio^{98, 99}. Para se evitar o processo de extração líquido-líquido, é interessante que se imobilize o agente quelante em um suporte sólido, facilitando a eluição do metal complexado através de uma extração sólido - líquido. Uma das primeiras tentativas para reter um agente quelante em um suporte sólido foi descrita por Carritt (1953)¹⁰⁰, que sugeriu a aplicação de acetato celulose enriquecida com ditizona para a pré-concentração de íons de metal pesados em amostras de água do mar. A partir deste trabalho, foram publicadas várias pesquisas descrevendo a aplicação de ditizona em suportes diferentes, como sílica gel^{101, 102}, espuma poliuretano¹⁰³, resinas amberlite XAD e e poliestireno^{104, 105} para separação e pré-concentração de elementos traços.

Na pré-concentração de mercúrio, quando se utiliza espuma de poliuretano enriquecida com dietilditiocarbamatos, pode-se pré-concentrar um grande volume de amostra, o Hg fica retido na resina na forma de complexo com o dietilditiocarbamato, permitindo o seu armazenamento até que se faça a eluição⁹⁷.

2.5.2 Digestão de amostras de sedimento.

Alguns procedimentos de digestão de amostras sólidas utilizados hoje em dia, estão em uso há mais de 100 anos. Por exemplo, aquecimento das amostras em bequeres abertos sob chama ou queimadores, uma técnica que vem desde a época dos alquimistas, é ainda usada intensamente, especialmente com o uso de placas de aquecimento modernas. Em digestão com recipiente aberto muitas vezes é desejável se chegar o mais possível ao refluxo, então necessita-se de uma contínua adição de ácido para manter o volume. Contudo, as condições experimentais que prevalecem em digestão com bequer aberto são empíricas.

Em 1860, G. L. Carius, introduziu o conceito de recipientes fechados para a digestão das amostras (tubos de vidro selado, tubo de Carius). Os tubos devem ser aquecidos, resfriados e então quebrados com violência em uma área protegida. Os tubos são susceptíveis de explosões não esperadas.

Em geral é consumido muito mais tempo no processo de digestão do que na etapa na determinação de metais em amostras de solo e sedimento. Não faz muito tempo, que a maioria dos métodos de digestão utilizados para amostras sólidas, envolviam diferentes misturas ácidas (HNO_3 - HCl , HNO_3 - H_2SO_4 , HNO_3 - HClO_4 , etc), ocasionalmente em combinação com HF para dissolver a matriz de silicato^{106, 107}. A digestão freqüentemente era realizada em bombas fechadas e inertes de politetrafluoroetileno (PTFE), aquecidos em forno convencional (mufla), bloco de areia, etc., desta forma a quantidade de energia fornecida para a digestão era limitada¹⁰⁶.

Uma alternativa desenvolvida mais recentemente^{108, 109}, foi a técnica de digestão utilizando o aquecimento por microondas. A técnica de digestão por microondas inicialmente foi extensivamente testada para material orgânico¹¹⁰. Os resultados das amostras reais foram comparados com materiais de referência certificados, e com os métodos de digestão convencionais¹⁰⁶.

Existem dois tipos de fornos de microondas comerciais: sistema fechado e sistema focalizado.

As vantagens da digestão por microondas incluem: velocidade de reação mais rápidas que resultam de altas temperatura e pressão obtidas dentro dos recipientes fechados. São geralmente feitos de polímeros que não contaminam ou adsorvem as amostras e não absorvem energia de microondas. As tampas são desenhadas com saídas de segurança para que escape os gases no caso de um pressão interna muito elevada. O uso de

recipientes fechados, também tornou possível de se eliminar perdas incontroladas de elementos traços voláteis, que estão presentes na amostra ou que são formadas no curso da solubilização. Outra vantagem é um decréscimo nos valores do branco, quando comparado a bequer aberto, devido a contaminação pelo ambiente do laboratório ser menor e o uso de menor quantidade de reagentes. O valor do branco é importante porque, frequentemente estabelece o limite de detecção da determinação.

Durante a irradiação por energia de microondas (geralmente a 2450 MHz e comprimento de onda de cerca de 12 cm), moléculas polares e íons são energizados através do mecanismo de rotação de dipolos e condutância iônica respectivamente, causando rápido aquecimento da fase aquosa. Contudo a energia de microondas não somente afeta o meio de digestão (geralmente um mistura de ácidos minerais), mas também é absorvida pelas moléculas da amostra. Isto aumenta a energia cinética da matriz e causa aquecimento interno e polarização diferenciada, que expande, agita e rompe camadas superficiais do material sólido expondo superfície nova para o ataque ácido. Este efeito pode ser altamente significativo, produzindo velocidades de solubilização, as quais são muito maiores que as preditas pelas temperaturas dos ácidos sozinhos.

É crescente a utilização da irradiação por microondas em química analítica para a rápida decomposição e dissolução de amostras orgânicas e inorgânicas. Entre os avanços significativos em instrumentação utilizada na preparação de amostra para serem detectadas em técnicas espectrométricas nos recentes anos, está o uso da injeção em fluxo combinado com a tecnologia de microondas para produzir on-line ou com stopped-flow, o auxílio de microondas nos processos de digestão para amostras ambientais e biológicas¹¹¹. As primeiras publicações sobre a combinação da digestão em microondas e técnicas de fluxo foram realizadas por Burguera e colaboradores^{112, 113}.

Foram introduzidos no mercado alguns instrumentos baseado nestas técnicas híbridas. A empresa CEM (Matthews, NC, USA) desenvolveu um sistema de digestão em-fluxo contínuo, que consiste em um aparelho microondas SpectroPrep, automatizado que após digestão libera as amostras sumariamente filtradas para análise. Da mesma forma, a Questron (Mercerville, NJ, USA.) está comercializando o AutoPREP - Q5000, um sistema em fluxo automatizado em que utiliza um microondas de alta pressão para realizar a digestão. O sistema de digestão com microondas focalizado, fabricado pela Prolabo (Paris, França), atualmente controlada pela CEM, também oferece oportunidade para configurar fluxo para digestão de amostra para manipulações on-line¹¹⁴.

2.6 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO.

As técnicas instrumentais mais comumente usadas para análise ambientais são: espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), espectrometria de fluorescência atômica (AFS), Espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP – AES), espectrometria de massa com plasma de argônio induzido (ICP – MS), e os métodos polarográficos, voltamétricos e potenciométricos¹¹⁵.

2.6.1 Determinação de metais em amostras ambientais por ICP-OES

A espectrometria de emissão atômica tem se constituído em uma importante técnica analítica para determinação de metais em águas naturais.

A emissão atômica é um fenômeno onde os átomos ou íons emitem radiações eletromagnéticas (espectro de emissão) durante as mudanças dos estados excitados, originados da absorção de energia de uma fonte apropriada.

A técnica de espectrometria de emissão atômica, baseia-se na passagem da amostra em solução nebulizada por uma região de alta energia, tendo como fontes de emissão chama, arco, centelha ou plasma, onde ocorre a excitação dos elétrons dos constituintes da amostra, e quando estes voltam ao estado fundamental, devolvem a energia de emissão, onde os comprimentos de onda são características de cada elemento e a intensidade de linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação.

A fonte responsável pela energia, no ICP-OES é o plasma de argônio. O plasma é um gás altamente ionizado, estável e quimicamente inerte e com temperatura próxima de 6000 K.

O plasma é originado pela passagem do fluxo de argônio, através de três tubos centrados em um campo magnético e, por intermédio de uma bobina Tesla, ocorre a sua formação devido a uma faísca produzida no momento da ignição.

Quando a amostra passa pelo plasma, ocorre a dessolvatação, vaporização, atomização, excitação/ionização e emissão^{116, 117}.

A grande vantagem do uso do ICP-AES na análise dos elementos metálicos em águas superficiais, é a possibilidade de detectar ao mesmo tempo vários elementos em quantidades maiores e menores, sem mudanças nos parâmetros experimentais. A alta temperatura e a

natureza inerte do plasma minimizam algumas interferências químicas, o que não acontece com as técnicas de espectrometria de absorção atômica. Uma outra vantagem é a facilidade que o sistema oferece para instalar programas de computador automatizando para as operações do equipamento¹¹⁸.

Uma desvantagem da técnica é na determinação de elementos em baixas concentrações, onde poderá ocorrer interferência espectral, decorrente da superposição de linhas e/ou de emissão de radiação de fundo, quando os analitos têm que ser determinados na presença de alta concentração de elementos com espectros de emissão rico em linhas. Outra desvantagem é a interferência física decorrente da matriz quando as propriedades físicas das soluções de trabalho e das soluções das amostras diferem significativamente, alternando as características do aerosol que chega ao plasma e, portanto, a quantidade do analito na fonte de excitação, levando a erros de intensidade e, conseqüentemente de concentrações^{119, 120}.

2.6.2 Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em análises ambientais

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) é a técnica analítica mais freqüentemente aplicada em estudos de elemento traços de ambientes aquáticos, devido sua acessibilidade, sensibilidade, seletividade, e sua capacidade de processamento de amostra relativamente rápida^{121, 122}. Em geral, melhorias significativas com relação ao processamento do sinal, desenho do forno (inclusive plataformas), procedimentos de operação, e supressão de efeito de matriz têm sido alcançadas durante os últimos anos¹²³.

Em princípio, GFAAS é uma técnica elementar sendo que para muitos metais traços, é sensível o suficiente para ser aplicado diretamente em amostras de água acidificadas. Em amostras muito diluídas ou quando se pretende realizar especiação, freqüentemente é necessário realizar uma pré-concentração prévia do analito. As técnicas de pré-concentração compatíveis com o GFAAS são, cromatografia de troca iônica¹²⁴, resinas de troca catiônica ou quelantes (ex. , Chelex-100, Amberlite IR-2) ou extrações líquido - líquido¹²⁵.

A GFAAS pode ser utilizada combinada com os processos de injeção em fluxo, como por exemplo para sistemas de extração on-line¹²⁵.

O sistema de geração de hidreto associado a técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), foi aplicado na determinação de metais pesados (Sn, As, Sb, Bi, Se, Te) em amostras de água com a formação de hidretos voláteis, que a seguir foram detectados em GFAAS¹²⁶. As realizações mais interessantes são as conexões do GFAAS com sistemas cromatográficos como CG e HPLC para a identificação e determinação de espécies orgânicas de metais^{127 128}.

Na determinação de elementos voláteis como cádmio, chumbo, selênio, arsênio, mercúrio e telúrio, é necessário a adição de modificadores químicos no forno para prevenir a perda de analito durante o processo de pirólise, esse modificador químico tem a função de aumentar a estabilidade térmica do analito ou de aumentar a volatilidade dos componentes da matriz em etapas anterior à atomização do analito^{129 130, 131}.

2.6.3 Espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) em análises ambientais.

Os espectrômetros de emissão ópticos ICP-OES não são suficientemente sensíveis para a determinação da maioria dos elementos traços em águas naturais. Quando se combina a fonte plasma (ICP) com um espectrômetro de massa (MS), o ganho de sensibilidade é tão grande que passa a competir com os outros métodos utilizados para análise de elementos traços em águas naturais. O ICP-MS é uma técnica multielementar altamente sensível, podendo ser utilizada na determinação de aproximadamente 30 elementos por minuto, alcançando limites de detecção na faixa de 0,1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. As amostras são introduzidas por meio de um nebulizador, forno de grafite (vaporização eletrotérmica) ou por meio de um laser (laser ablation). Geralmente é assumido que os analitos são completamente ionizados no plasma (6000 a 8000 K) antes de serem transferidos para o espectrômetro de massa¹³².

A aplicação de ICP-MS para análise de águas naturais ainda é bastante limitada, provavelmente devido aos elevados custos do equipamento. Os resultados obtidos para elementos transurânicos em águas do mar demonstram, porém, a habilidade de distinguir através desta técnica baixos níveis de ^{239}Pu e ^{240}Pu ¹³³.

Recentemente, muitos esforços estão sendo feitos no desenvolvimento de sistemas de interface, particularmente entre dispositivos de separação e detecção¹³⁴. Os estudos de especiação em amostras de água foram impulsionados após a otimização de acoplamentos do tipo HPLC com o ICP-MS, aliando um poderoso sistema de separação com um sistema de detecção extremamente sensível^{134, 135}.

As interferências não espectrais que acontecem em ICP-MS, são devido a fatores que afetam o processo de transporte da amostra, a eficiência de produção de íons no plasma ou que alteram a extração e condução dos íons para o analisador de massa.

Na quantificação de elementos utilizando-se calibração externa, os efeitos provocados pela matriz da amostra levam a resultados imprecisos, devido a alterações na taxa de introdução e no transporte das soluções. Além disso, a introdução da amostras no plasma com altos teores salinos, geralmente maiores que $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$, via nebulizador pneumático, provoca depósitos que obstruem progressivamente o orifício do cone. Esta obstrução afeta consideravelmente a amostragem dos íons, mesmo que cones de amostragem com orifícios maiores que 1 mm sejam empregados^{136, 137, 138, 139}.

Na determinação de mercúrio por ICP-MS, o problema principal que ocorre, é o extenso efeito de memória que requer tempos de lavagem longos. O mercúrio, pode aderir às paredes da câmara de expansão causando contaminação nas amostras subseqüentes. Esta situação dificulta determinações precisas de mercúrio em amostras ambientais. Possíveis soluções para este problema incluem sistemas de introdução de amostra alternativos, como exemplo, um nebulizador de injeção direta (DIN) do inglês direct injection nebulizer, que foi proposto por vários pesquisadores^{140, 141, 142}.

3. ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

3.0 ATIVIDADES EXPERIMENTAIS

3.1 ÁREA EM ESTUDO

A área em estudo é localizada no Sudoeste do estado da Bahia – Brasil, próximo a cidade de Vitória da Conquista (Fig. 3.1). Litologicamente, a região é constituída de rochas que predominam quartzitos, micaxistos e filitos com granitos intrusivos, em cuja proximidade às vezes afloram migmatitos, os quais fragmentam principalmente os micaxistos (Maksoud, H. 1964)¹⁴³. A densidade populacional é baixa. As atividades humanas principais são agricultura, criação de animais, recreação e pesca.

O clima é típico das zonas semi-áridas, apresentando chuvas escassas (médias anuais inferiores a 700 milímetros), que ocorrem quase que totalmente durante o verão. Devido a escassa quantidade de chuvas em grande parte da bacia do rio de Contas, a maior parte dos tributários são intermitentes ou efêmeros. O rio Gavião, embora seja perene no trecho à jusante ao reservatório Anajé, apresenta-se intermitente no trecho superior da cabeceira até o reservatório Anajé, que foi a principal represa projetada para regularizar o fluxo das águas do rio Gavião. Devido a baixa capacidade de retenção dos terrenos, periodicamente ocorrem grandes enchentes na região. A regularização do fluxo do rio pela construção de grandes reservatórios, associado às enchentes provoca um drástico aumento no volume de água levada pelo rio durante o verão, causando um desequilíbrio na hidroquímica do sistema.

3.2 AMOSTRAGEM

Inicialmente, procurou-se fazer um estudo amplo do complexo Rio Gavião/Represa Anajé. A represa foi construída no final dos anos 80, sobre o curso do Rio Gavião de vertente oceânica com o objetivo de perenizar o rio. Em seguida foi estabelecido um calendário de coleta de água e sedimento em pontos distribuídos no Reservatório Anajé e no Rio Gavião.

A fim de avaliar o grau de heterogeneidade do sistema, foram realizados estudos preliminares nas águas e sedimentos. Os pontos de coleta de água e sedimento, mostrados na Figura 3.1, foram distribuídos visando uma melhor estratégia para o estudo da dinâmica do processo de retenção dos metais no sistema, tendo como base os aspectos geomorfológicos dos corpos de água.

A distribuição espacial dos pontos de coleta (1,2,3 e 4) no Rio Gavião, tem como objetivo avaliar a variação da concentração dos metais ao longo do rio, no percurso entre a nascente até a Represa Anajé, provocada pela diferença de mobilidade das espécies químicas nas fases dissolvidas, sedimentadas ou em suspensão.

No reservatório, os pontos de coleta 5 e 7, localizados respectivamente, no início e no final do corpo principal da represa, contrastam com o ponto 6, pelo fato deste localizar-se em um braço virgem de vegetação densa e por apresentar um sedimento rico em matéria orgânica, isento da influência de aglomerados urbanos e da corrente principal formada pelo movimento das águas do rio Gavião, seu principal formador.

Finalmente o ponto 8 localiza-se na saída do reservatório a uns 200 metros após a comporta.

O ponto 9, localizado na Represa Tremedal, representa o testemunho (amostras que apresentam concentrações normais médias regionais), por situar-se à montante do complexo Rio Gavião/Represa Anajé.

Devido a variação sazonal de importantes parâmetros reguladores da dinâmica das espécies químicas nestes corpos de água, causada pela distribuição irregular de chuvas na região, o planejamento para coleta das amostras de água e de sedimento teve como base a distribuição anual de chuvas na região, como mostra a Figura 3.2.

As campanhas para coletas foram realizadas seguindo o cronograma: *início da estação chuvosa (nov/dez), apogeu da estação chuvosa (jan/fev), final da estação chuvosa (mar/abr) e período de seca (julho)*. A tabela 3.1 contém a variação dos volumes de água armazenadas mensalmente na Represa Anajé.

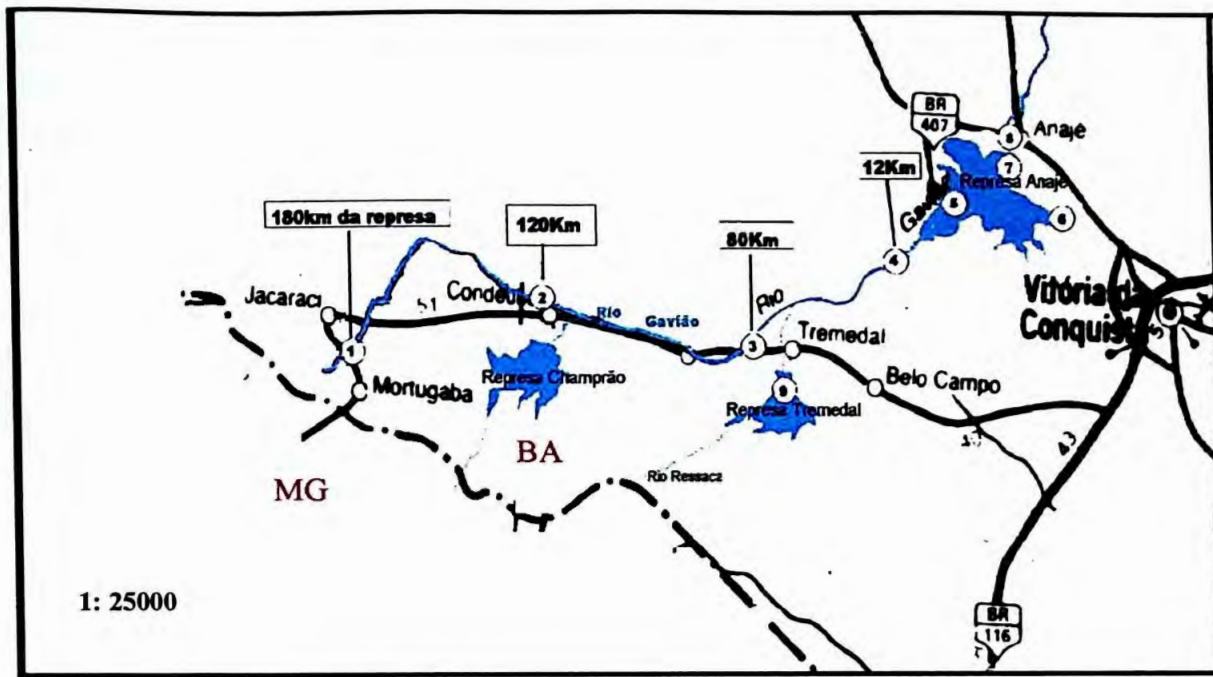


Figura 3.1: Complexo Rio Gavião / Represa Anajé e os respectivos pontos de coleta : (1) Rio Gavião Nascente; (2) Rio Gavião Condeúba; (3) Rio Gavião Comercinho; (4) Rio Gavião Caraíbas; (5) Represa Anajé Caraíbas; (6) Represa Anajé Pôço da Vaca; (7) Represa Anajé Barragem; (8) Represa Anajé Saída; (9) Represa Tremedal

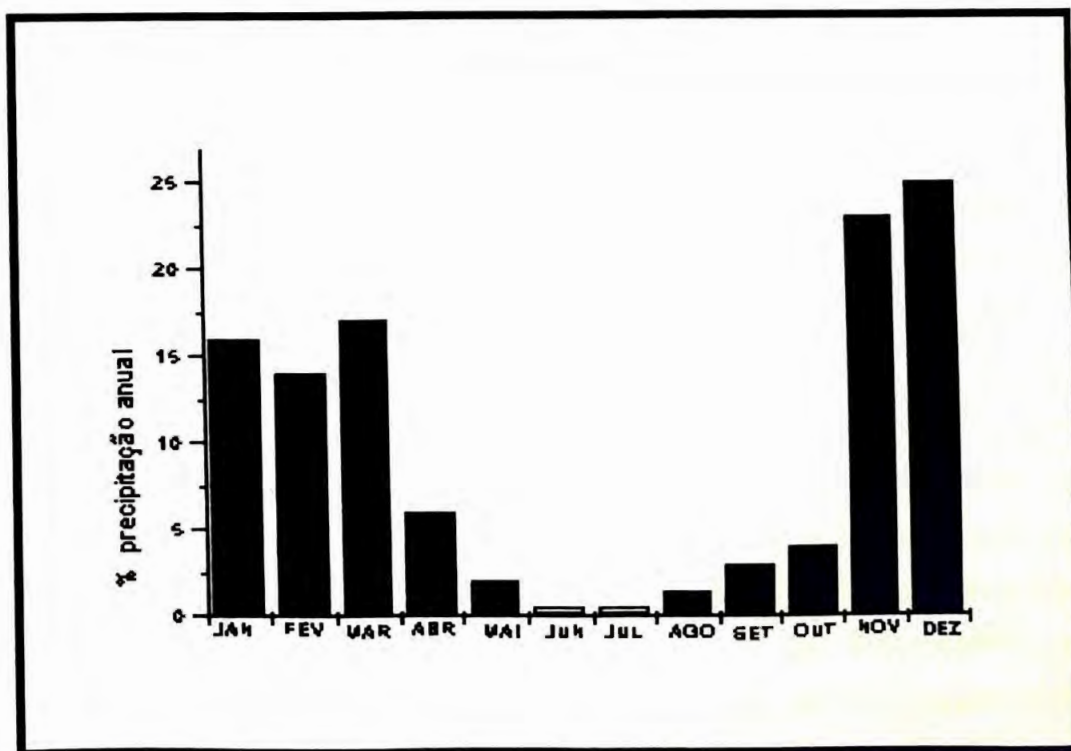


Figura 3.2. Distribuição média mensal de chuva da região em estudo, medidas realizadas em um período de 40 anos.

Tabela 3.1. Medições mensais do volume de água armazenada no Reservatório Anajé, nos anos de 1993, 1994, 1995, 1996 e 1997. % da Capacidade do reservatório.

	1993	1994	1995	1996	1997
Meses	% da capacidade	% da capacidade	% da capacidade	% da capacidade	% da capacidade
Janeiro	---	72,11	---	97,21	77,53
Fevereiro	---	70,23	---	---	---
Março	---	84,54	---	---	101,96
Abril	92,71	83,80	---	89,41	100,09
Mai	88,75	80,23	---	88,62	---
Junho	84,15	79,40	---	---	---
Julho	82,71	77,75	---	---	---
Agosto	79,54	76,57	---	---	---
Setembro	76,82	73,53	53,80	---	---
Outubro	72,78	70,97	52,52	76,87	---
Novembro	---	69,85	---	78,83	---
Dezembro	70,39	67,46	93,37	77,89	---

3.2.1 Coletas

As coletas de água e de sedimento, foram realizadas de acordo com as recomendações da Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), através do *Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água*⁸⁹.

Para se evitar a introdução de contaminantes superficiais, as amostras de água foram coletadas a uma distância de 2 metros da margem, mergulhando frascos plásticos de água mineral previamente enxaguado com a água do recurso hídrico em estudo, até uma profundidade de 50 cm. A seguir o frasco foi direcionado de modo que a boca ficasse no sentido contrário a correnteza; para as coletas realizadas na represa teve-se o cuidado de evitar a formação de uma corrente artificial. Finalmente, inclinou-se o frasco lentamente para cima a fim de permitir a saída do ar e o conseqüente enchimento do mesmo com água. Após a retirada do frasco do corpo de água, desprezou-se uma pequena porção da amostra, deixando um espaço vazio suficiente que permitisse a homogeneização da amostra. As

medidas de pH foram feitas com o medidor de pH portátil, a seguir preservou-se a amostra com ácido nítrico concentrado, até pH abaixo de 2 (1 mL de ácido por litro amostra), diminuindo assim uma possível perda dos íons metálicos pela adsorção através da superfície do frasco de coleta. Posteriormente, as amostras foram armazenadas à baixa temperatura, até a realização das análises.

As amostras de sedimento foram coletadas a uma profundidade média de 2 metros, com auxílio de um cano de PVC de 50 mm de diâmetro e 3 metros de comprimento. Nos períodos em que o rio se encontrava seco, as coletas foram realizadas manualmente no leito do rio, em valas cavadas a 30 cm de profundidade. Posteriormente as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos descartáveis (do tipo apropriado para congelar alimentos), a seguir foi processado o congelamento das amostras, condição que foi mantida até a realização das análises.

3.2.2 Meteorologia da região nos períodos que antecederam as coletas.

Como o regime de chuva influencia significativamente o nível e a qualidade das águas dos rios e dos reservatórios, torna-se importante catalogar dados sobre a meteorologia da região no período de coleta. A seguir estão apresentadas informações detalhadas sobre a meteorologia durante os períodos que antecedem as coletas de janeiro de 1996, julho de 1996, janeiro de 1997, março de 1997 e julho de 1997. A Figura 3.3 apresenta as variações dos volumes de água armazenadas mensalmente na Represa Anajé no período de agosto de 1997 a agosto de 1999¹⁴⁴.

Primeira coleta janeiro de 1996.

Ao final de setembro normalmente inicia-se o período chuvoso na Região Sudoeste do Estado da Bahia, porém na área onde estão localizados os recursos hídricos em estudo, as precipitações foram nulas em setembro de 1995, indicando a continuidade do déficit pluviométrico, iniciado em maio do mesmo ano.

Em outubro de 1995 registraram-se precipitações altas, com valores de até 127 mm^a em Tremedal. Na maior parte da Região do Sudoeste da Bahia, contudo, registraram-se totais em torno de 40 mm.

Durante o mês de novembro de 1995 registraram-se totais em torno de 100 mm na maior parte da região, com exceção do setor oeste, onde estão localizados os principais tributários do Rio Gavião, as chuvas ficaram acima de 150 mm. Deve-se ressaltar, que as chuvas ocorridas nos meses de outubro refletiram na recuperação do volume de água dos reservatórios em dezembro.

Dezembro de 1995 foi o mês mais chuvoso na Região Sudoeste da Bahia. As chuvas tiveram distribuição temporal e espacial regular, melhor que as observadas em novembro. As precipitações totais ficaram acima de 200 mm na maior parte da região. A maioria dos reservatórios apresentou recuperação de seus volumes em relação a novembro.

Em janeiro de 1996, mês da coleta, as precipitações em todo o Estado da Bahia foram escassas, sendo que no Sudoeste do Estado foram quase nulas. O reservatório apresentou estabilidade em seu volume, em relação ao mês anterior.

Segunda coleta julho de 1996.

O déficit pluviométrico na região do Sudoeste da Bahia no ano de 1996 iniciou-se em março, que registrou precipitações médias de apenas 14 mm. Em abril este déficit intensificou registrando precipitações médias mais baixas que no mês anterior na ordem de 6,0 mm de chuva.

Nos meses de maio, junho e julho, as precipitações registradas na região foram praticamente nulas, como reflexo deste débito pluviométrico o Rio Gavião apresentava-se seco em julho de 1996, mês em que foi realizada a coleta.

Terceira coleta janeiro de 1997.

Climatologicamente no mês de novembro de 1996, iniciou-se a estação chuvosa no Estado da Bahia para o ano de 1997. Na maior parte do Estado verificou-se, durante este mês, precipitações acima da média com desvios superiores a 200% em algumas regiões. Na

^a O valor de 1 mm de chuva corresponde a 1L m⁻², ao espalhamos 1 litro de água sobre uma superfície plana de 1m², teremos uma lâmina d'água de 1 mm de altura. Se uma dada chuva foi de 25 mm, pode-se dizer que cada m² de solo recebeu 25 litros de água.

Região Sudoeste da Bahia, observaram-se desvios de precipitação entre 0 e 100% nos setores sul e nordeste, respectivamente. No entanto a precipitação média na bacia do Rio Gavião ficou em torno de 120 mm.

Dezembro climatologicamente, é o principal mês da estação chuvosa no semi-árido baiano. Porém no ano de 1996 durante este mês as chuvas foram escassas em quase todo o Estado. Na região Sudoeste, os desvios da precipitação em relação a média climatológica foram negativos em toda região, variando de -20% no setor sudoeste a -80% no setor leste. Na bacia do Rio Gavião a precipitação média ficou em torno de 20 mm.

Em janeiro de 1997, mês em que foi realizada a coleta, a região do Sudoeste da Bahia apresentou déficit de chuvas pelo segundo mês consecutivo, em toda a região predominaram desvios negativos. A precipitação média na bacia do Rio Gavião foi de 60 mm.

Quarta coleta março de 1997.

Durante o mês de fevereiro de 1997 registraram-se totais em torno de 140 mm na maior parte da bacia do Rio Gavião. Deve-se ressaltar que as chuvas ocorridas a partir da segunda quinzena de mês de janeiro e durante o mês de fevereiro refletiram na recuperação do volume de água dos reservatórios.

Nos meses de março e abril, ocorreu uma grande enchente em toda a Região Sudoeste do Estado da Bahia. Na bacia do Rio Gavião em março choveu o equivalente a 405 mm e em abril 219 mm, as chuvas que caíram nos dois meses totalizaram valores maiores que o registrado em todo o ano de 1996. Devido a esta grande enchente não foi possível o acesso em todos os pontos de coleta.

Quinta coleta julho de 1997.

Os meses de maio e junho de 1997, apresentaram precipitações médias em torno de 22 e 23 mm, respectivamente. Deve-se ressaltar que neste período foi observado um desvio positivo de precipitação, que refletiu em acúmulo de água no Rio Gavião, contrastando com os anos anteriores em que nestes meses o rio normalmente encontra-se seco.

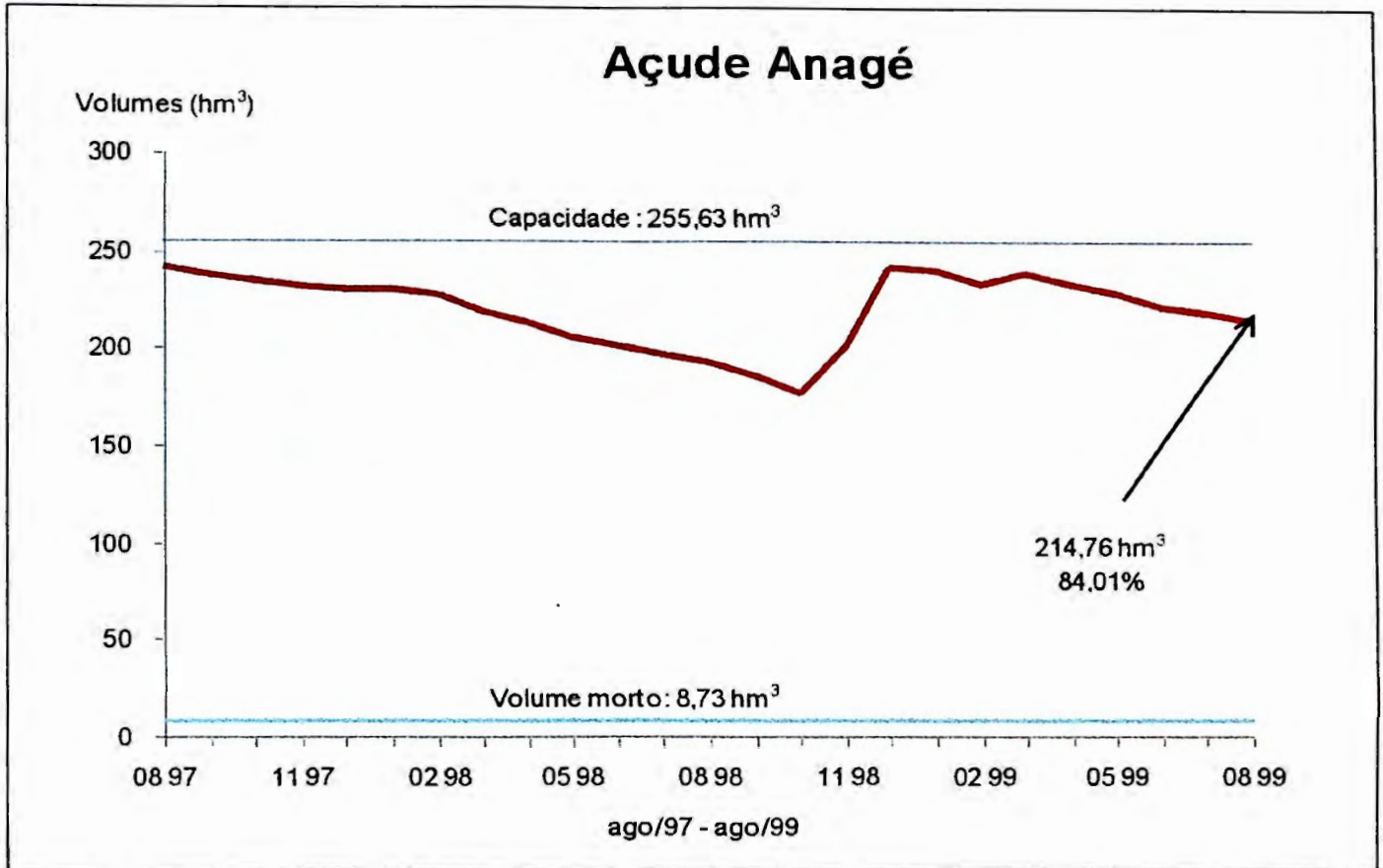


Figura 3.3. Variações dos volumes de água armazenadas mensalmente na Represa Anagé no período de agosto de 1997 a agosto de 1999¹⁴⁴

3.3 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.3.1 Materiais

- ✓ garrafas plásticas de água mineral – 500 mL
- ✓ balão volumétrico: 25, 50, 100, 200 e 1000 mL
- ✓ pipeta volumétrica: 5, 10, 20 e 25 mL
- ✓ béquer: 50, 100 e 250 mL
- ✓ funil de vidro
- ✓ micropipetas: 250, 500, 1000 e 5000 μL
- ✓ jogo de peneiras plásticas com granulometria de 63 micrômetros.
- ✓ espuma de poliuretano
- ✓ sacos plásticos descartáveis
- ✓ sistema de filtração a vácuo.
- ✓ Lã de vidro
- ✓ Ponteiras para micropipetas de 250, 500, 1000 e 5000 μL
- ✓ Membranas de filtração de 0,22 μm
- ✓ Coluna cromatográfica 7 Nucleosil 100 5C8 100 x 4mm-----5 μm

3.3.2 Reagentes^b

- ✓ solução de HNO_3 1% - Merck p.a
- ✓ HNO_3 concentrado – Merck p.a
- ✓ solução padrão multielementar (I) - Na e K - 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada elemento
- ✓ solução padrão multielementar (II) – Fe e Al - 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada elemento
- ✓ solução padrão multielementar (III) - Ca, Mg, Ti, Mn, Zn, S e P – 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada elemento
- ✓ solução padrão multielementar (IV) – V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr, Mo, Cd, Sn e Pb – 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de cada elemento
- ✓ soluções padrão de 5,0 $\mu\text{g Cd}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e 100 $\mu\text{g Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$ em 0,014 mol L^{-1} de ácido nítrico
- ✓ soluções padrão de HgCl_2 – 50 e 1000 ng mL^{-1}
- ✓ solução padrão de MeHgCl - 1000 ng mL^{-1}
- ✓ solução padrão de EtHgCl - 1000 ng mL^{-1}

^b As soluções padrões foram preparadas por diluição conveniente de solução Tritisol Merck de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

- ✓ solução padrão de PhHgCl - 1000 ng mL⁻¹
- ✓ fase móvel composta por: 0,06 mol L⁻¹ de acetato amônio; 0,005% 2-mercaptoetanol e 3% nbutanol, reagentes padrão HPLC.
- ✓ Solução: 0,5 % m/v NH₄H₂PO₄ + 0,03 % m/v Mg(NO₃)₂, utilizada como modificador químico.
- ✓ Dietilditiocarbamato de sódio contendo clorofórmio

3.3.3 Equipamentos

- ✓ Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES) – Spectroflame Modula Sequencial - Spectro.
- ✓ Espectrometro de Absorção Atômica em Forno de Grafite com detecção simultânea (GF-SIMAA) 6000 – Perkin Elmer.
- ✓ Sistema de Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC), HP 10C50 - Hewlett Packard.
- ✓ Espectrometro de Massa com Fonte de Plasma (ICP– MS), ELAN™ 5000 - Perkin-Elmer.
- ✓ Sistema de digestão por microondas QWAVE - 3000 VHP - Questron Corporation.
- ✓ Sistema de purificação de água, Milli – Q , Millipore S.A.

3.3.4 Instrumentação

3.3.4.1 Determinação de Co, Cu, Sn, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Na, K, Al, Fe, Mg, S e Ca por ICP- OES

Espectrômetro de Emissão Atômica Acoplado ao Plasma de Argônio Induzido (ICP - OES) Sequencial Modula - (Spectro, Kleve, Germany) , equipado com corretor de radiação de fundo automático e gerador de radio - frequência de 27,12 mHZ, Monocromador com rede de difração em montagem Poschen-Runge e faixa efetiva de comprimento de onda de 165 nm a 800 nm, sendo dois monocromadores: de 160 nm a 466 nm, para a óptica selada com nitrogênio, e de 235 nm a 780 nm para a segunda ótica. Com o objetivo de minimizar interferências de matriz e espectral, foram realizados estudos preliminares das condições do equipamento e amostra. As condições de trabalho escolhidas para o equipamento neste estudo estão descritas nos Quadros 3.1 e 3.2.

Quadro 3.1. Condições instrumentais para a determinação dos metais por ICP-OES

Potência	Argônio refrigerante	Argônio auxiliar	Argônio nebulizador	Introdução da amostra	Altura de observação
1,2 kW	12 L min ⁻¹	1,2 L min ⁻¹	1,0 L min ⁻¹	1,5 mL min ⁻¹	12 mm

Quadro 3.2. Comprimento de onda, faixa de linearidade e limite de detecção instrumental para cada elemento¹.

Elementos	λ (nm)	Faixa de linearidade ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Limite de detecção (ng mL^{-1}) [*]
Na	588,999	0,015 – 600	15
K	766,491	0,067 – 600	67
Ca	422,673	0,013 – 120	13
Mg	280,270	0,0010 – 120	1,0
Mn	257,610	0,0012 – 120	1,2
P	213,618	0,0097 – 120	9,7
S	182,040	0,424 – 120	424
Ti	336,121	0,012 – 120	12
Zn	334,502	0,097 – 120	97
Co	228,616	0,0020 – 12	2,0
Cr	284,325	0,0075 – 12	7,5
Cu	327,396	0,0045 – 12	4,5
Mo	386,647	0,039 – 12	39
Ni	221,647	0,0030 – 12	3,0
Sn	189,926	0,0049 – 12	4,9
Sr	421,552	0,00027 – 12	0,27
V	310,230	0,00508 – 12	5,0
Al	396,152	0,010 – 600	10
Fe	261,187	0,010 – 600	10

* 3 x o desvio do branco expresso como concentração.

Nas determinações de Co, Cu, Sn, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Na, K, Al, Fe, Mg, S e Ca foram utilizados os padrões multielementares I, II, III e IV, relacionados no quadro 3.3, sendo que as concentrações desses elementos presentes nas amostras possibilitam a leitura direta, sem a necessidade de realizar diluição ou pré-concentração.

Quadro 3.3. Soluções multielementares utilizadas no ICP - OES.

Solução	Elementos
I	Na e K
II	Fe e Al
III	Ca, Mg, Ti, Mn, Zn, S e P
IV	V, Cr, Co, Ni, Cu, Sr, Mo e Sn

3.3.4.2 Determinação de Cd e Pb por GFAAS

Os baixos teores de cádmio e chumbo encontrados em águas superficiais, tem se constituído em um grande problema no estudo dos equilíbrios da interface água/sedimento devido as dificuldades na determinação desses elementos com boa exatidão. A técnica de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite e detecção simultânea (GF-SIMAA), apresenta como características principais excelentes sensibilidade, limite de detecção e a possibilidade de se determinar até seis elementos simultaneamente.

As determinações foram realizadas empregando um Espectrômetro de absorção atômica, modelo SIMAA-6000 (Perkin - Elmer, Uberlingen, Germany), com correção de fundo por efeito Zeeman longitudinal, aquecimento transversal do forno de grafite e auto amostrador (AS-72). O espectrofotômetro foi programado para detecção simultânea de cádmio (228,8 nm) e chumbo (283,3 nm). Como fontes de radiação foram utilizadas lâmpadas de descarga sem eletrodos cujas correntes aplicadas seguiram as recomendações do fabricante. Soluções de referência de $5,0 \mu\text{g Cd}^{2+} \text{ L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g Pb}^{2+} \text{ L}^{-1}$ em $0,014 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico foram utilizadas para otimização do procedimento. O modificador químico

utilizado foi 0,5 % m/v $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,03 % m/v $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. O volume da amostra foi de 20 μL e do modificador químico de 10 μL .

Os resultados mostraram que as melhores condições de temperaturas para determinação simultânea de cádmio e chumbo foram 750°C para pirólise e 1600°C para atomização. O tempo total do programa de aquecimento foi de 74 s.

As interferências foram minimizadas com a utilização do modificador químico e o emprego das condições STPF. Essa constatação foi possível através de testes de adição e recuperação (104% para Cd e 96% para o Pb).

As massas características foram 1,10 pg para o cádmio e 17,4 pg para o chumbo. A linearidade das curvas de referência analítica foi até 3,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, com limite de detecção de 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ (n=20, 3 δ) para cádmio e até 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, com limite de detecção 1,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ (n=20, 3 δ) para chumbo, utilizando o programa descrito no Quadro 3.4.

Quadro 3.4 Programa de aquecimento utilizando determinação simultânea de Cd e Pb por GFAAS.

Passo	Temp. (°C)	Rampa (seg)	Tempo (seg)	Fluxo de Gas interno	Leitura
1	110	10	10	250	
2	200	10	10	250	
3	750	5	20	250	
4	1600	0	5	0	X
5	2450	1	3	250	

3.3.4.3. Solubilização das amostras de sedimento

As amostras de sedimento foram solubilizadas em forno de microondas / sistema convencional ou fechado de acordo com o método EPA 3051 que é sugerido para a solubilização da fração lixiviada de amostras de solos e sedimentos^{145, 146, 147}. De acordo com esse método, adiciona-se 10 mL de HNO_3 concentrado a 0.5 g da amostra, previamente seca em estufa a 60 °C, triturada em almofariz de porcelana e peneirada em peneiras de

naylon de 63 μm . A solubilização é realizada em bombas de teflon seladas, que são submetidas à irradiação em forno de microondas, onde em 5,5 minutos atinge-se uma temperatura de 175 °C, a qual é mantida por 5,5 minutos^{148, 149}. O resíduo remanescente foi separado por filtragem em papel quantitativo Whatman, nº 42, o filtrado foi avolumado para 50 mL em balão volumétrico e a seguir foi realizada a determinação dos metais em ICP-OES ou GFAAS.

A instrumentação utilizada para solubilização do sedimento foi um sistema de digestão por microondas QWAVE - 3000 VHP (Questron Corporation, Mercerville, NJ, USA) , composto de um forno de microondas (110/115, 20A, 60Hz). 1000W de potência, paredes da cavidade revestidas com teflon PFA, com eletrônica selada e sistema de exaustão duplo, um notebook 486 – colorido, um software Q Wave - 3000 – DOS, um módulo de vasos digestores com carrossel contendo 10 vasos digestores e um módulo selado de controle de temperatura e pressão (230 °C, 625 psi).

3.4 ESPECIAÇÃO DO MERCÚRIO.

Devido as diferenças de toxicidades entre o mercúrio inorgânico e suas formas orgânicas, a seguir apresentamos a separação e determinação das espécies de mercúrio, efetuadas nesse trabalho.

3.4.1 Separação das espécies de mercúrio por HPLC

O HPLC tem mostrado ser um importante instrumento não somente para separação e determinação de compostos orgânicos, mas também para espécies metálicas. A aplicação do HPLC tem sido incrementada para caracterização molecular ou especificação de substâncias organometálicas. Como consequência da preocupação com a toxicidade, o mercúrio é um dos elementos de grande interesse. A grande importância da química do mercúrio, é determinada pelos grupos que estão ligados ao metal^{150, 151}.

A separação simultânea do mercúrio orgânico e inorgânico tem sido feita em colunas de fase reversa. Um agente quelante tem sido adicionado ao meio extrator ou então ao eluente, para obter uma retenção satisfatória dos compostos de mercúrio^{152, 153, 154}.

Os ligantes 2-Mercaptoetanol e dietilditiocarbomato tem sido extensivamente usados em química analítica pelas suas habilidades de formar complexos com uma grande quantidade de íons metálicos. Um grande número de trabalhos que utiliza HPLC na determinação de metais quelados com esses dois ligantes têm sido publicados.

Com o objetivo de selecionar as melhores condições de trabalho na separação simultânea das espécies Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+ foram realizados estudos preliminares na Universidade de Valência, Espanha, utilizando-se diferentes colunas e diferentes fases móveis^{155, 156}. As melhores condições observadas foram quando se utilizou uma coluna 7 Nucleosil 100 5C8 100 x 4 mm-----5 μm , e uma fase móvel composta por: 0,06 mol L^{-1} de acetato de amônio, 0,005% (v/v) 2-mercaptoetanol e 3% (v/v) *n* - butanol em meio aquoso. Tanto a fase móvel como as amostras foram filtradas em membranas 0,22 μm para aumentar a vida útil da coluna. A vazão de trabalho foi de 1 mL por minuto, a detecção foi realizada por um sistema UV - Vis em um comprimento de onda de 230,0 nm. Na preparação dos padrões o solvente utilizado foi o Metanol e a temperatura de trabalho de 40°C.

Para separação das espécies de mercúrio foi utilizado um sistema de bombas HPLC modelo HP 1050 da Hewlett Packard (Waldbronn, Alemanha), equipado com um detector UV modelo HP 1050, série79853C, controlado por um software HP Chem Station HPLC 2D, referência G2170AA .

Nas condições escolhidas foi observada uma boa separação de metil - etil - fenil e mercúrio inorgânico. Porém, o cromatograma apresentou alguns picos iniciais de sistema os quais não interferem na eficiência da separação da coluna conforme mostra a Figura 3.4.

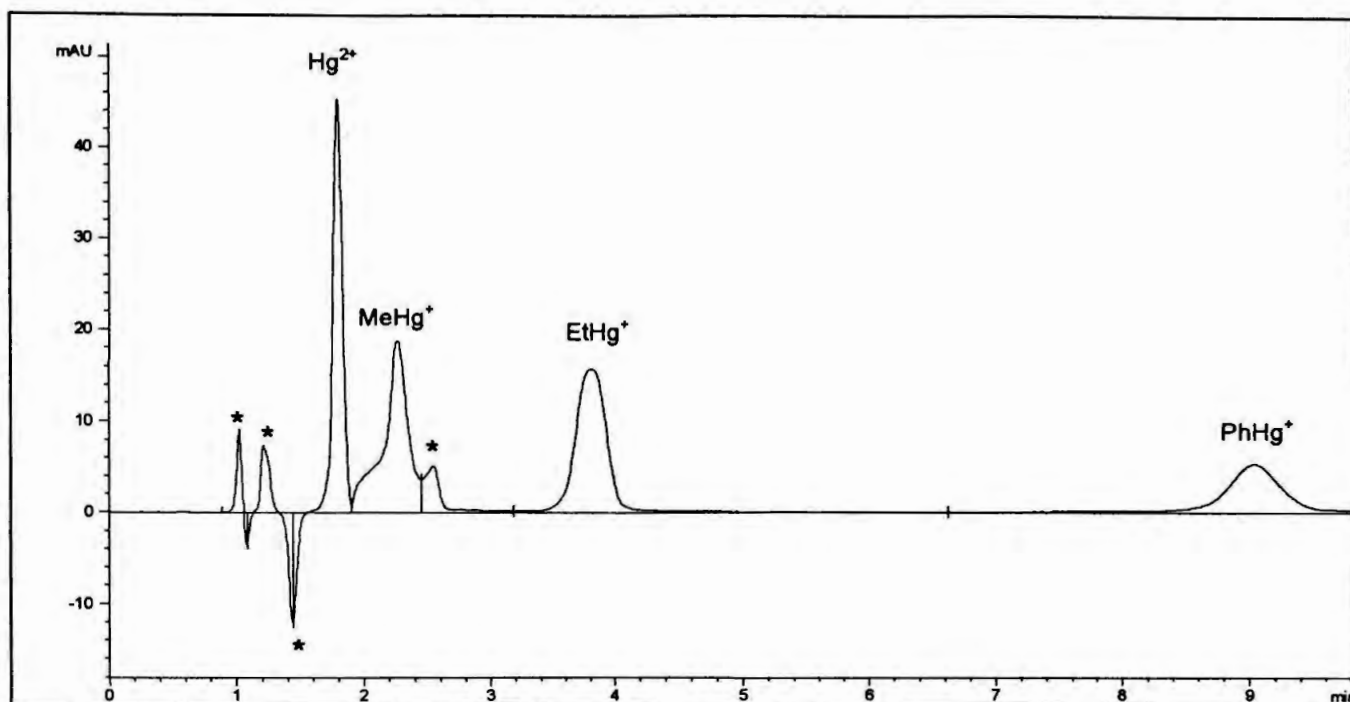


Figura 3.4. Cromatograma obtido pela separação das espécies de mercúrio quando se injetou soluções padrões compostas pela mescla das espécies de mercúrio, com uma concentração 50 mg L^{-1} . (*) Picos do solvente e do sistema.

O cromatograma da figura 3.4, mostra que após a saída do etil mercúrio, tempo de retenção 3,7 a 3,8 minutos, a próxima espécie o fenil mercúrio, somente sai com um tempo de retenção de 9,0 a 9,1 minutos criando-se assim um tempo morto de aproximadamente 5 minutos. Desta forma, a frequência de amostragem fica reduzida em consequência do grande tempo morto.

O sistema HPLC neste trabalho foi utilizado apenas para separação, tendo em vista que a detecção das espécies de mercúrio foi realizada por um detector de massa, através do acoplamento do sistema cromatográfico a um ICP-MS. Foram realizados estudos para executar injeções simultâneas, aproveitando o tempo morto que existe entre os tempos de retenção das espécies EtHg^+ e PhHg^+ durante a separação cromatográfica. Essa segunda injeção permitiu um aumento na frequência de amostragem, proporcionando uma economia nos custos analíticos. A Figura 3.5 apresenta um cromatograma com nove injeções contínuas, apresentando uma boa resolução na separação das 4 espécies de mercúrio estudadas.

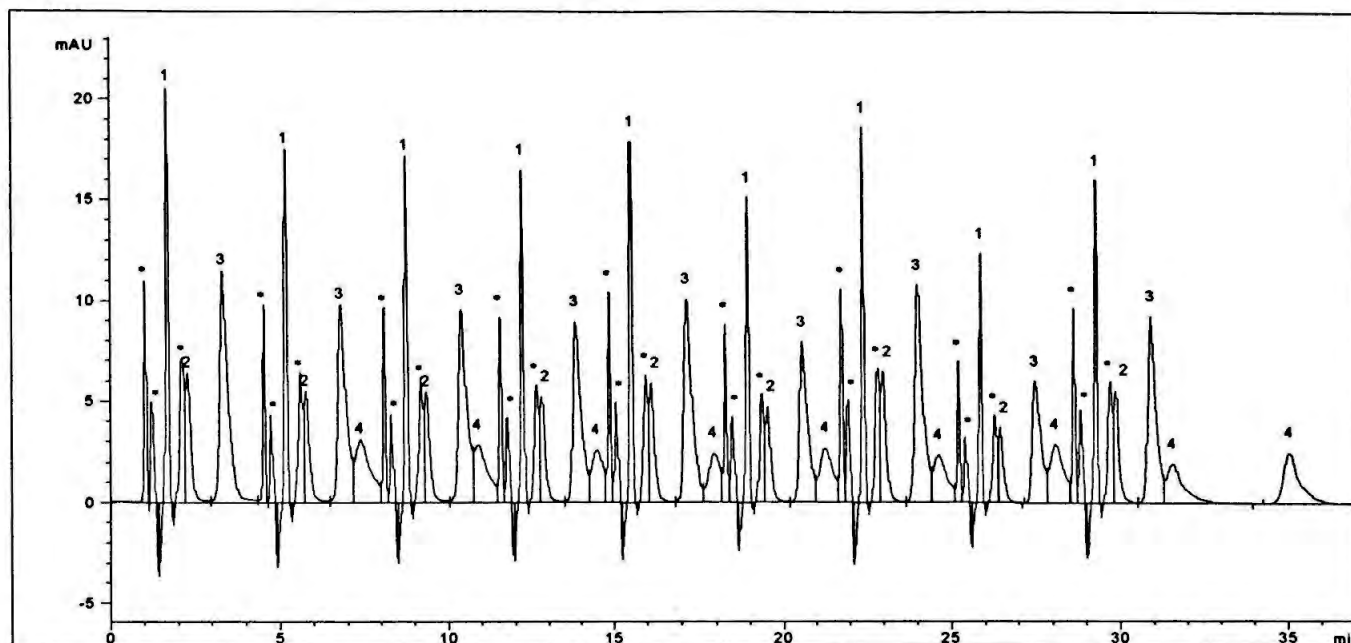


Figura 3.5. Cromatograma contínuo obtido pela multiinjeção em HPLC de soluções padrões contendo a mescla de Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+ na concentração de 25 mg L^{-1} . As Injeções foram realizadas a cada 3,5 minutos. Picos do solvente e do sistema (*), mercúrio inorgânico (1), metil mercúrio (2), etil mercúrio (3), fenil mercúrio (4).

3.4.2 Pré-concentração de metil mercúrio e mercúrio inorgânico em amostras de água utilizando espuma de poliuretano como suporte sólido.

O Hg normalmente é determinado na forma de vapor atômico utilizando métodos espectroscópicos. Entretanto, devido as diferenças de toxicidades entre o metilmercúrio (MeHg^+) e o mercúrio inorgânico (Hg^{2+}), o interesse é pela análise seletiva de mercúrio, em particular pela determinação simultânea de MeHg^+ e Hg^{2+} .

Foi desenvolvido na Universidade de Valência, Espanha, o trabalho de otimização de um sistema de pré-concentração e extração em coluna de fase sólida para Hg^{2+} e MeHg^+ em espuma de Poliuretano impregnada com dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC) em amostras de água, seguido de separação e detecção das espécies, foram realizadas no sistema HPLC/ICP-MS.

O enriquecimento da espuma de poliuretano com dietilditiocarbamato de sódio (NaDDC), foi obtido de acordo com seguinte procedimento: uma espuma de poliuretano

comercial foi cortada em pedaços cúbicos de 5 mm, lavada com HCl 1 mol L⁻¹ e água deionizada. A seguir, a espuma foi adicionada em uma solução de clorofórmio contendo dietilditiocarbamato de sódio (1,5 g do dietilditiocarbamato para 1 g de espuma) onde se promoveu uma agitação constante até que toda a solução tivesse sido inserida nos cubos da espuma. Finalmente, o solvente orgânico foi evaporado por secagem da espuma ao ar. O dietilditiocarbamato preso nos pedaços de espuma poliuretano (PU) foram estocados em frascos escuros de borossilicato.

Para preparação da coluna, transferiu-se aproximadamente 0,3 g da espuma de poliuretano enriquecida com dietilditiocarbamato para dentro de uma ponteira de micropipeta com capacidade de 5 mL, as extremidades da micropipeta foram vedadas com lã de vidro. A amostra foi bombeada através da coluna utilizando-se uma bomba peristáltica com uma vazão de 2 mL min⁻¹.

Com o objetivo de avaliar a eficiência de retenção da coluna, foram realizadas análises da solução eluída e controle dos teores de mercúrio nas amostra recolhidas após passar pelo processo de pré-concentração. As determinações foram realizadas em um sistema de geração de vapor atômico de mercúrio acoplado ao espectrômetro de absorção atômica. As condições de determinação do mercúrio foram: comprimento de onda de 253,6 nm; corretor de deutério; lâmpada de cátodo oco com uma intensidade de corrente de 6 mA.

Para a geração de vapor atômico do mercúrio inorgânico foi utilizado cloreto estanoso em meio HCl 20% (v/v).

Os resultados obtidos nestes estudos mostraram que praticamente toda a massa das espécies de mercúrio que foi passada pela coluna ficou retida, tanto para o mercúrio inorgânico como para o metil mercúrio. Como nesta fase do trabalho o objetivo era somente testar a eficiência da coluna, foi utilizado como eluente HCl 1 mol L⁻¹, solução que classicamente é utilizada como um eluente altamente quantitativo para o mercúrio total, porém não seletivo para as espécies estudadas.

3.4.3 Extração de Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+ em amostras de sedimento e de água pré-concentrada em fase sólida, para posterior detecção no sistema acoplado HPLC / ICP – MS.

Visando a eluição seletiva das espécies Hg^{2+} e MeHg^+ pré-concentradas em espuma de poliuretano impregnada com dietilditiocarbamato, realizou-se estudos com cinco diferentes eluentes (MeOH puro, HCl 1 mol L⁻¹, HCl 1 mol L⁻¹ + MeOH (1:1), *n*-butanol puro e *n*-butanol + H₂O (1:1)), onde 3 mL de cada eluente foram passados pela coluna contendo as duas espécies de mercúrio pré-concentradas, a seguir uma alíquota de 10 µL da solução eluída foi injetada no HPLC, onde se processou a separação cromatográfica e detecção por UV / Vis das espécies Hg^{2+} e MeHg^+ . O *n*-butanol puro apresentou os melhores resultados como eluente, quando se busca uma boa recuperação com preservação das espécies.

Para extração das espécies Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+ em amostras de sedimento, preliminarmente realizou-se testes de recuperação utilizando alguns procedimentos propostos na literatura compatíveis com a separação em HPLC^{157, 158, 159, 79}. Verificou-se que os procedimentos de extração simplificados, com a utilização de apenas um solvente orgânico, apresentaram melhores resultados de recuperação¹⁶⁰.

Como os solventes orgânicos mostraram mais eficientes na extração das espécies de mercúrio no sedimento, realizou-se estudos comparativos utilizando: metanol, clorofórmio e *n*-butanol, que são solventes compatíveis com o processo de separação cromatográfica estabelecido. Para realizar a extração, em 1,0 g de sedimento foi adicionado 200 µL de uma mistura contendo as quatro espécies de mercúrio (Hg^{2+} , MeHg^+ , EtHg^+ e PhHg^+ , cada espécie uma concentração de 1 mg L⁻¹) e deixa-se secar ao ambiente. A seguir transferiu-se a amostra seca para um frasco erlenmeyer de 50 mL contendo 10 mL do solvente e processou-se uma agitação em agitador mecânico durante 2 horas. Após a sedimentação a solução sobrenadante foi filtrada e, então tomou-se uma alíquota de 10 µL e injetou no HPLC, onde se processou a separação cromatográfica. A detecção das espécies de mercúrio foi realizada por um sistema UV / Vis. O solvente *n*-butanol puro foi o solvente que apresentou os melhores resultados para uma recuperação seletiva das quatro espécies de mercúrio.

Nos estudos anteriores os procedimentos foram ajustados para que as soluções finais apresentassem níveis de concentrações compatíveis com o sistema de detecção UV/Vis existente no HPLC. Todavia para se trabalhar com amostras reais, cujas concentrações de

mercúrio são extremamente baixas, houve a necessidade de realizar o acoplamento do HPLC em um ICP-MS, substituindo o sistema de detecção UV/Vis por um sistema mais poderoso ICP-MS.

O acoplamento do HPLC ao ICP-MS foi possível devido à compatibilidade da composição da fase móvel, 3% de solvente orgânico (*n*-butanol) e das taxas de fluxo utilizadas, 1 mL min⁻¹. É impossível o uso de ICP-MS como detector acoplado a um sistema de separação HPLC que utiliza uma fase móvel com mais de 20% do solvente orgânico utilizado, pela dificuldade de manter o plasma estável^{161, 162, 163}. O acoplamento foi realizado por meio de uma válvula de comutação, que conecta a saída da coluna do cromatógrafo diretamente no nebulizador do ICP, como mostra a Figura 3.6.

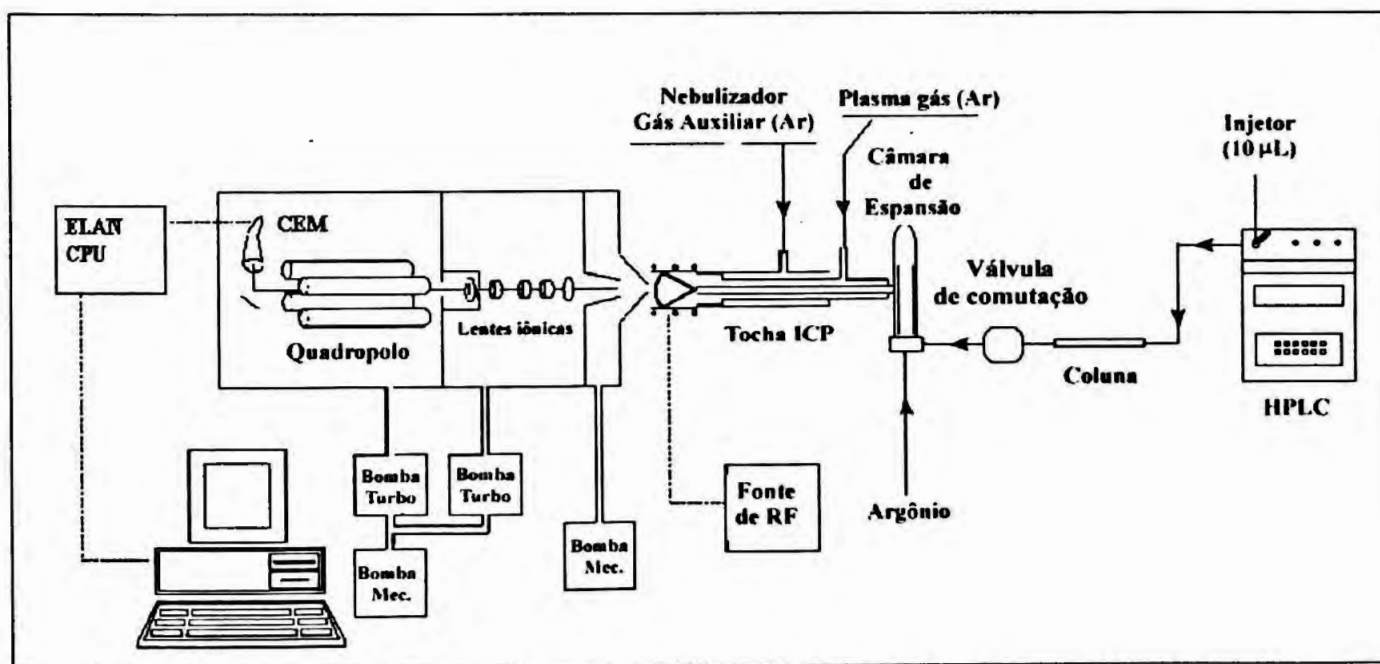


Figura 3.6. Esquema do acoplamento dos sistemas HPLC e ICP - MS

Com a otimização do acoplamento HPLC / ICP-MS, volumes de amostras de água mineral, foram pré-concentradas na coluna com espuma de poliuretano previamente enriquecida com dietilditiocarbamatos, posteriormente eluídas com 5 mL de *n*-butanol. Efetuou-se com *n*-butanol também, extrações nas amostras de sedimento coletadas nos pontos (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9) do sistema Rio Gavião / Represa Anajé. Os volumes eluídos e extraídos foram posteriormente aferidos em balão volumétrico, filtrados e

uma alíquota de 10 μL foi introduzida ao sistema HPLC acoplado ao ICP-MS. As Figuras 3.7 mostram os espectros obtidos pela separação e detecção do mercúrio inorgânico, metil mercúrio, etil mercúrio e fenil mercúrio realizados no sistema acoplado HPLC / ICP-MS na mistura contendo as quatro espécies de mercúrio (Hg^{2+} e MeHg^+ , EtHg^+ , PhHg^+ , cada espécie em concentração de 1 mg L^{-1}).

No quadro 3.5 constam as condições de trabalho para determinação das espécies de mercúrio em ICP-MS.

Quadro 3.5. Condições instrumentais para a determinação das espécies de Hg em ICP-MS

Fluxo de gás (Ar) no plasma	11 (L min^{-1})
Fluxo do gás (Ar) auxiliar	1,4 (L min^{-1})
Fluxo no nebulizador	0,9 (L min^{-1})
Fluxo de introdução da amostra	1,0 (mL min^{-1})
Potência do plasma	1,10 kW
Pressão no Espectrômetro de Massa	1 a $2 \cdot 10^{-5}$ (Torr)
Pressão na interface	$4 \cdot 10^{-4}$ (Torr)
Orifício do cone de amostragem (Ni)	1,14 mm
Orifício do cone de separação (Ni)	0,89 mm
Tempo de amostragem	400 Segundos

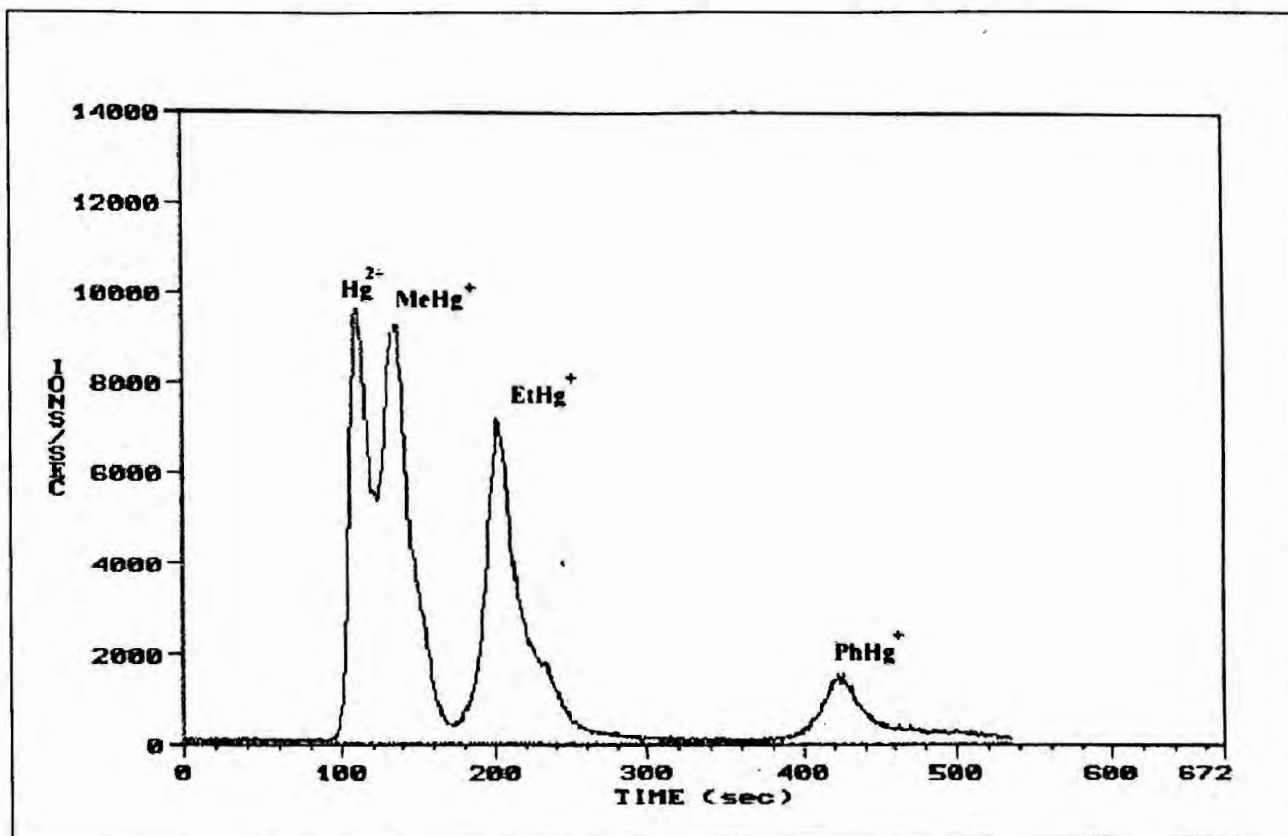


Figura 3.7. Espectro obtidos pela separação e detecção do mercúrio inorgânico, metil mercúrio, etil mercúrio e fenil mercúrio pelo sistema acoplado HPLC / ICP-MS, quando se injetou soluções padrões compostas pela mescla das espécies de mercúrio, com uma concentração de 1 mg L^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação da dinâmica do processo de sedimentação de metais no complexo Rio Gavião / Represa Anajé, foi realizada através da variação das concentrações de Co, Cu, Cd, Sn, Pb, P, V, Cr, Mn, Ni, Zn, Sr, Na, K, Hg, Al, Fe, Mg, S e Ca dissolvidos nas águas e presentes nos sedimentos do reservatório da Represa Anajé e do leito do Rio Gavião, em pontos de coleta distribuídos da nascente até a represa, (Figura 3.1). O Quadro 4.1 traz um histórico das coletas realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

Quadro 4.1. Coletas de amostras água e de sedimento realizadas no período de dezembro de 1995 a maio de 2000 no leito do Rio Gavião, Represa Anajé e Represa Tremedal.

Data	Pontos Amostrados	
	Água	Sedimento
Dez/1995	P4, P5, P7, P8 e P9	—
Jan/1996	P4, P5, P6, P7, P8 e P9	P5 e P6
Mar/1996	P4, P5, P7, P8 e P9	—
Jul/1996	P5, P7, P8 e P9	P2 e P4
Jan/1997	P1, P2, P4, P5, P7, P8 e P9	P1, P2, P4, P5, P7, P8 e P9
Mar/1997	P2, P3, P7, P8 e P9	P2, P3, P7, P8 e P9
Jul/1997	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9
Dez/1997	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9
Jan/1998	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9
Jul/1998	P1, P5, P6, P7, P8 e P9	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9
Jan/2000	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9	—
Mai/2000	P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9	—

4.1 COMPORTAMENTO DE Na, K, Ca e Mg NO AMBIENTE EM ESTUDO.

Estudos realizados preliminarmente¹⁶⁴ para avaliar a dinâmica do processo de salinização nos reservatórios hídricos do sudoeste da Bahia, utilizando amostras de água coletadas nos Reservatórios Anajé, Tremedal e tributários, indicaram que os elementos Na, K, Ca e Mg constituem-se em importantes parâmetros na avaliação do processo de concentrações por evaporação (salinização) das espécies químicas dissolvidas nas águas dos reservatórios.

4.1.1 Amostragem de dezembro de 1995 e janeiro de 1996.

Em dezembro de 1995 foram avaliadas as águas de dois pontos no corpo principal da Represa Anajé (P5 e P7) e um ponto a jusante (P8). No Rio Gavião foi avaliada a água do ponto (P4) e na Represa Tremedal um ponto no corpo principal do reservatório (P9).

Em janeiro de 1996 foram realizadas coletas de água nos pontos (P5, P7 e P8) e em um ponto no braço virgem da Represa Anajé (P6). Nesta campanha foram realizadas coletas de sedimento nos pontos (P5 e P6), sendo que estes pontos de coleta estão alocados na Figura 3.1. Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostra de sedimento, dos elementos Na, K, Ca e Mg e, as medições de pH encontram-se nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Tabela 4.1. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em dezembro de 1995.

Parâmetros	Pontos de amostragem				
	P4	P5	P7	P8	P9
pH	7,95	8,30	8,30	7,88	8,50
Na	20,1 \pm 0,2	32,1 \pm 0,2	33,6 \pm 0,1	29,8 \pm 0,2	64,6 \pm 0,3
K	9,9 \pm 0,1	6,4 \pm 0,1	6,5 \pm 0,1	5,7 \pm 0,1	15,2 \pm 0,1
Ca	37,8 \pm 0,1	22,4 \pm 0,1	22,7 \pm 0,2	20,8 \pm 0,1	33,5 \pm 0,2
Mg	23,3 \pm 0,1	16,6 \pm 0,1	17,7 \pm 0,1	15,5 \pm 0,1	34,1 \pm 0,1

Tabela 4.2. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem					
	P4	P5	P6	P7	P8	P9
pH	8,6	9,0	8,8	8,8	8,8	9,0
Na	34,2 \pm 0,3	34,0 \pm 0,1	42,8 \pm 0,2	31,9 \pm 0,1	26,5 \pm 0,2	71,1 \pm 2,00
K	7,3 \pm 0,4	7,2 \pm 0,1	7,6 \pm 0,1	6,1 \pm 0,1	4,8 \pm 0,1	15,8 \pm 0,4
Ca	18,7 \pm 0,1	15,7 \pm 0,1	19,8 \pm 0,3	17,9 \pm 0,1	14,6 \pm 0,2	15,5 \pm 0,7
Mg	18,2 \pm 0,1	15,6 \pm 0,1	18,6 \pm 0,1	14,5 \pm 0,1	10,4 \pm 0,1	27,1 \pm 1

Tabela 4.3. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, da Represas Anajé, coletadas em janeiro de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem	
	P5	P6
Na	*****	*****
K	806 \pm 1	1576 \pm 1
Ca	679 \pm 1	969 \pm 1
Mg	607 \pm 1	1595 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

Os resultados das análises das amostras de água obtidos por ICP-OES mostraram que as águas de montante das duas represas estudadas Anajé e Tremedal apresentaram teores muito similares de sódio, potássio, cálcio e magnésio. No corpo das represas constatou-se que em Tremedal a mais antiga, o processo de salinização é indicado pelo fato dos teores de sódio, potássio e magnésio serem cerca de 100% maiores que em Anajé. Para o cálcio entretanto, verificou-se que o enriquecimento deste elemento no reservatório Tremedal é de apenas 25% comparado com o reservatório Anajé. Daí surge a hipótese de

estar ocorrendo em alguma extensão o fenômeno de retirada de íons Ca^{+2} da água para o sedimento sob a forma de CaCO_3 no reservatório Tremedal.

Devido a superposição dos diferentes fatores (evapoconcentração, idade do reservatório, enchentes e poluição), que afetam o processo de salinização foi aplicado o programa estatístico SPSS¹⁶⁵, visando desenvolver o estudo das variáveis geoquímicas capazes de promover uma caracterização da hidroquímica e estabelecer os fatores fundamentais que governam o comportamento geral dos recursos hídricos em estudo.

A análise de Cluster foi aplicada nas amostragens de dezembro de 1995 e janeiro de 1996 nos resultados¹⁶⁴ das análises das espécies químicas: cloreto, sulfato e carbonato, sódio, potássio, cálcio e magnésio. Na amostragem de dezembro de 1996 a matriz de semelhança dos coeficientes de correlação usados para análise de agrupamentos entre variáveis estão na Tabela 4.4 e no dendograma da Figura 4.1. Podemos distinguir dois grupos principais: o primeiro formado por sulfato, potássio e parcialmente magnésio, caracteriza a recarga das águas ricas em sulfato provenientes do Rio Ressaca, que é afluente principal da Represa Tremedal e do Rio Riachão, afluente secundário da Represa Anajé. O segundo grupo envolve cálcio, sódio e carbonato, este grupo é indicativo do processo de concentração por evaporação. Nesta coleta o cloreto apresentou um baixo grau de correlação com ambos os grupos.

Para identificar a influência climática no processo de salinização, foi realizada uma segunda coleta em janeiro de 1996, após um período de intensas chuvas (acima de 350 mm), que provocaram uma grande enchente na região. Neste período verificou-se um aumento da concentração salina nos rios afluentes dos reservatórios, sendo este fato atribuído à descarga das águas dos pequenos reservatórios salinizados de toda área drenada, provocada pela enchente.

Tabela 4.4. Matriz da correlação entre as variáveis Represa Anajé, Tremedal e Afluente – dez/95

	Ca	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	K	Mg	Na
Ca	1,0000					
Cl ⁻	0,1477	1,0000				
CO ₃ ²⁻	0,8582	-0,0124	1,0000			
K	0,7130	0,2318	0,7512	1,0000		
Mg	0,7974	0,4390	0,7160	0,8785	1,0000	
Na	0,9202	0,4052	0,7291	0,6927	0,9087	1,0000
SO ₄ ²⁻	0,5038	0,3276	0,6143	0,9062	0,8646	0,6202

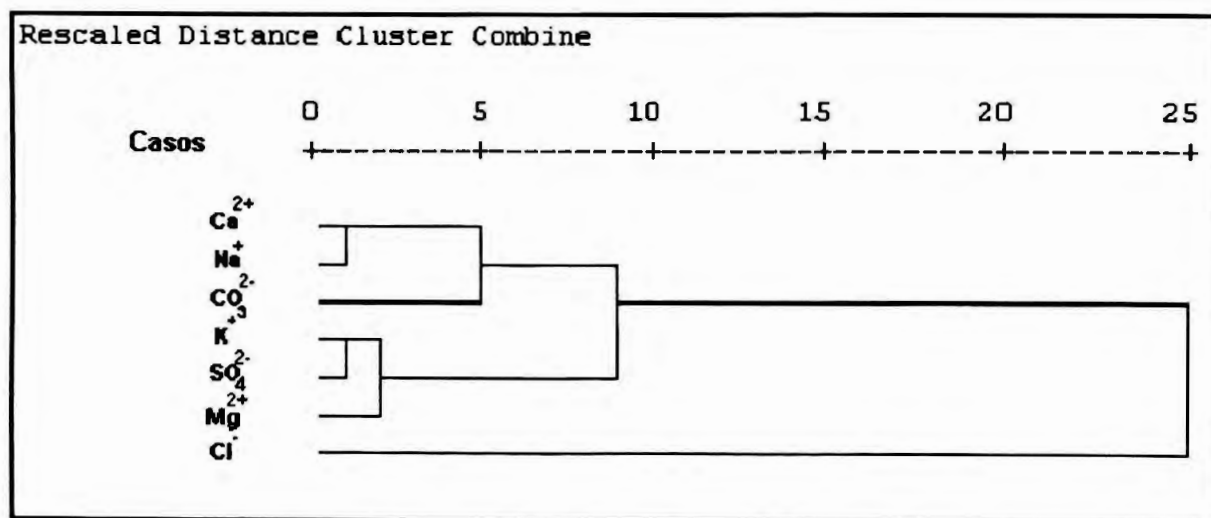


Figura 4.1. Dendrograma de análise de cluster entre variáveis nas amostras de dezembro de 1995.

Os coeficientes de correlações entre os diferentes parâmetros da coleta de janeiro de 1996 estão apresentados na Tabela 4.5. Nota-se que para algumas espécies químicas houve um aumento significativo nos coeficientes de correlação comparada com a coleta de dezembro, para as variáveis: Cl⁻ e Na (0,40 para 0,93); Cl⁻ e CO₃²⁻ (-0,01 para 0,86); Cl⁻ e Ca (0,14 para 0,79). Entretanto, para o K e Ca houve uma diminuição de (0,71 para 0,29). Este fato conduz as seguintes considerações preliminares: as correlações entre Cl⁻ e Na (0,93) e Cl⁻ e Ca (0,79) são significativas e atribuídos à descarga de águas salinizadas provenientes dos pequenos reservatórios. As elevadas correlações entre Ca e CO₃²⁻ (0,85 e 0,66) nas coletas de dezembro e janeiro, respectivamente, pode explicar a retirada de íons Ca⁺² da água para o sedimento sob a forma de CaCO₃ no reservatório Tremedal.

Tabela 4. 5. Matriz da correlação entre as variáveis Represa Anajé, Tremedal e Afluente – jan/96

	Ca	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	K	Mg	Na
Ca	1,0000					
Cl ⁻	0,7935	1,0000				
CO ₃ ²⁻	0,6627	0,8614	1,0000			
K	0,2978	0,6795	0,6480	1,0000		
Mg	0,9119	0,9060	0,8334	0,6484	1,0000	
Na	0,8203	0,9321	0,8918	0,7551	0,9791	1,0000
SO ₄ ²⁻	0,7629	0,8615	0,9311	0,5959	0,9015	0,9339

4.1.2 Amostragem de março e julho de 1996.

Em março de 1996 foram realizadas coletas de água na Represa Anajé nos pontos P5, P7 e ponto P8. No Rio Gavião no ponto P4 e na Represa Tremedal no ponto P9.

Em julho de 1996, foram realizadas coletas de água nos pontos P5, P7, P8 e P9 localizados nas represas Anajé e Tremedal. Como neste período o Rio Gavião apresentava-se seco, não foi possível realizar coletas de água. Entretanto foram realizadas coletas de sedimento no leito do rio seco, nos pontos P2 e P4. O ponto P4 localiza-se a montante a uma distância de 12 Km da Represa Anajé, situado numa zona onde ocorre o encontro das águas do Rio Gavião com as águas da Represa Anajé. O ponto P2 localiza-se em uma área urbana a uma distância de 120 Km a montante da Represa Anajé. Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostras de sedimento dos elementos, Na, K, Ca e Mg e as medições de pH encontram-se nas tabelas 4.6, 4.7 e 4.8.

Tabela 4.6. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em março de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem				
	P4	P5	P7	P8	P9
pH	7,35	7,40	7,40	7,30	7,10
Na	38,3 \pm 2,7	36,5 \pm 3,8	33,5 \pm 0,7	29,9 \pm 0,1	54,6 \pm 5,1
K	11,3 \pm 0,2	8,6 \pm 0,2	8,1 \pm 0,1	6,6 \pm 0,1	14,7 \pm 0,4
Ca	20,4 \pm 0,7	23,9 \pm 0,5	21,6 \pm 0,1	20,7 \pm 0,1	33,0 \pm 0,2
Mg	16,3 \pm 2,2	20,7 \pm 1,9	19,1 \pm 0,1	16,8 \pm 0,1	31,2 \pm 0,9

Tabela 4.7. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem			
	P5	P7	P8	P9
pH	8,25	8,15	7,70	8,25
Na	23,2 \pm 0,1	21,1 \pm 0,1	32,9 \pm 0,2	30,8 \pm 0,1
K	5,1 \pm 0,1	4,3 \pm 0,1	6,7 \pm 0,1	7,0 \pm 0,1
Ca	17,7 \pm 0,1	18,5 \pm 0,1	22,2 \pm 0,1	23,4 \pm 0,1
Mg	10,1 \pm 0,1	9,4 \pm 0,1	13,5 \pm 0,2	14,1 \pm 0,3

Tabela 4.8 Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem	
	P2	P4
Na	*****	*****
K	860 \pm 1	1383 \pm 1
Ca	2478 \pm 1	1450 \pm 1
Mg	1069 \pm 1	1391 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

4.1.3 Amostragem de janeiro de 1997.

Em janeiro de 1997 foram realizadas coletas de água e de sedimento em três pontos na Represa Anajé (P5, P7 e P8), um ponto na Represa Tremedal (P9) e três pontos no Rio Gavião. Neste último, além dos pontos (P2 e P4), foram realizadas coletas em um novo ponto localizado na nascente do Rio Gavião (P1) a uma distância de 180 Km da Represa Anajé. Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes

a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostras de sedimento dos elementos, Na, K, Ca e Mg e as medidas de pH encontram-se nas tabelas 4.9 e 4.10.

Tabela 4. 9. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem						
	P1	P2	P4	P5	P7	P8	P9
pH	6,80	7,00	8,20	8,80	7,90	7,40	8,50
Na	****	5,4 \pm 0,1	6,7 \pm 0,1	6,3 \pm 0,1	16,8 \pm 0,1	29,2 \pm 0,1	18,9 \pm 0,1
K	****	2,0 \pm 0,1	2,8 \pm 0,1	0,50 \pm 0,01	2,5 \pm 0,1	4,7 \pm 0,1	3,2 \pm 0,1
Ca	1,0 \pm 0,1	5,9 \pm 0,1	8,2 \pm 0,1	5,2 \pm 0,1	10,7 \pm 0,1	17,5 \pm 0,2	8,8 \pm 0,1
Mg	0,36 \pm 0,01	2,7 \pm 0,1	4,4 \pm 0,1	3,5 \pm 0,1	7,6 \pm 0,1	12,2 \pm 0,1	7,8 \pm 0,1

**** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

Tabela 4.10. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem						
	P1	P2	P4	P5	P7	P8	P9
Na	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
K	2430 \pm 1	600 \pm 1	1780 \pm 1	338 \pm 1	225 \pm 1	1741 \pm 1	1712 \pm 1
Ca	531 \pm 1	623 \pm 1	1262 \pm 1	576 \pm 1	441 \pm 1	1650 \pm 1	4277 \pm 1
Mg	2496 \pm 2	649 \pm 2	1775 \pm 2	4889 \pm 1	334 \pm 1	2204 \pm 1	609 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

4.1.4 Amostragem de março de 1997.

Nos meses de março e abril, ocorreu uma grande enchente em toda a Região Sudoeste do Estado da Bahia. Na bacia do Rio Gavião, em março, choveu o equivalente a 405 mm e em abril 219 mm, sendo que as chuvas que caíram nos dois meses totalizaram valores maiores que o registrado em todo o ano de 1996. Devido a esta grande enchente não foi possível realizar coletas nos pontos P1, P4 e P5 por impossibilidade de acesso aos locais de coleta. Entretanto, no Rio Gavião, além do ponto P2, foi realizada coleta também no ponto P3, localizado a uma distância de 80 Km da Represa Anajé. Os dados obtidos da concentração e a estimativa do desvio padrão referentes a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostras de sedimento, dos elementos, Na, K, Ca e Mg e as medições de pH encontram-se nas tabelas 4.11 e 4.12.

Tabela 4. 11. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medidas de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em março de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem			
	P2	P3	P8	P9
pH	6,80	7,45	7,40	8,80
Na	$3,7 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$69,4 \pm 0,2$	$38,4 \pm 0,2$
K	$3,9 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$10,1 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,1$
Ca	$5,5 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	$18,5 \pm 0,1$	$18,2 \pm 0,1$
Mg	$2,3 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$	$15,8 \pm 0,1$	$15,8 \pm 0,1$

Tabela 4.12. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em março de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem				
	P2	P3	P7	P8	P9
Na	*****	*****	*****	158 \pm 1	195 \pm 1
K	410 \pm 1	456 \pm 1	416 \pm 1	1737 \pm 1	351 \pm 1
Ca	3767 \pm 1	403 \pm 1	416 \pm 1	1737 \pm 1	1035 \pm 1
Mg	686 \pm 1	581 \pm 1	587 \pm 1	3759 \pm 1	351 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

Avaliando os resultados obtidos das amostras coletadas no período de dezembro de 1995 a março de 1997, podemos observar que as sucessões de estações chuvosas e secas correspondem para as águas dos reservatórios, na alternância de diluição e concentração dos elementos Na, K, Ca e Mg. Porém, é importante ressaltar que os primeiros escoamentos da época chuvosa, apresentam-se geralmente mais concentrados por dissolver as espécies químicas acumuladas nos solos durante a época seca. O alto teor de Na observado em março de 1997 na saída da Represa Anajé, pode ser atribuído ao fato de terem ocorrido sangrias nos pequenos reservatórios salinizados existentes em toda área drenada, provocada pelo acúmulo dos altos índices pluviométricos ocorridos na região no período que foi realizada a coleta. Fato semelhante foi observado na coleta de janeiro de 1996, onde ocorreu também o aumento da concentração salina no Reservatório Anajé e no Rio Gavião.

O fenômeno da evapoconcentração dos elementos Na, K, Ca e Mg, fica evidente principalmente a partir dos resultados obtidos das amostras coletadas em janeiro de 1997, observamos que as concentrações desses elementos na nascente do Rio Gavião é praticamente nula, porém seu valor vai aumentando a medida que se aproxima da Represa Anajé, onde o tempo de retenção hidráulica também aumenta na mesma proporção como mostra a Figura 4.2.

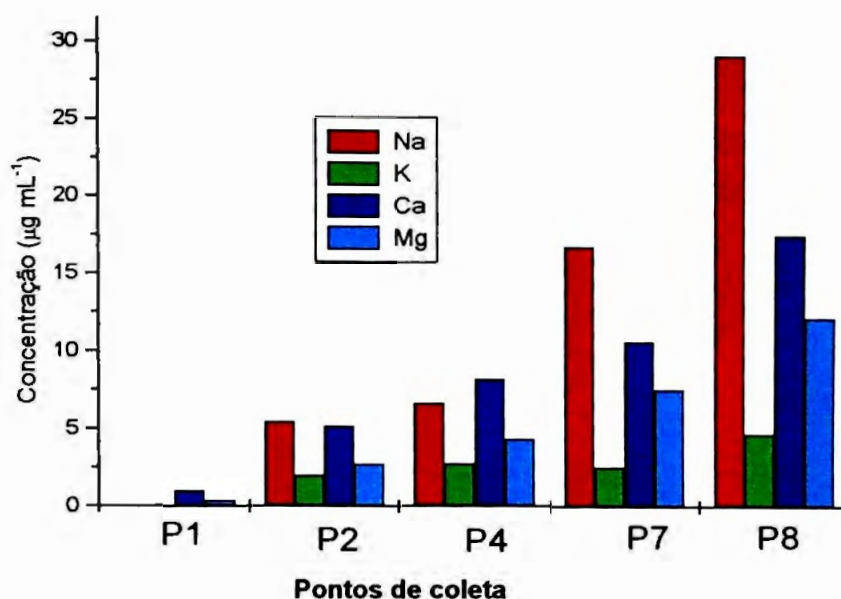


Figura 4.2. Gráfico das concentrações de Na, K, Ca e Mg nas amostras de água coletadas nos pontos (P1, P2, P4, P7 e P9) em janeiro de 1997. A concentração desses elementos aumenta, à medida que se afasta da nascente do Rio Gavião e se aproxima do Reservatório Anajé.

4.1.4 Amostragens de julho de 1997 a maio de 2000.

Conforme mostra o quadro 4.1, no período entre julho de 1997 a julho de 1998, foram feitas 4 campanhas de amostragens (jul/97, dez/97, jan/98 e jul/98), em todas as campanhas realizaram – se coletas de água e de sedimento em todos os pontos do complexo Rio Gavião / Represa Anajé (P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9), nesse período não foi possível realizar coletas de água somente nos pontos P2, P3 e P4 pelo fato do Rio Gavião encontrar-se seco em consequência de um longo período de estiagem, para ilustrar esse fato as Figuras 4.3 e 4.4 apresentam fotografias do ponto de coleta P3 nos meses de janeiro e julho de 1998 onde mostram o rio cheio e seco, respectivamente. Nas campanhas de janeiro e maio de 2000, realizaram–se coletas somente de amostras de água para todos os pontos. Os dados obtidos da concentração e a estimativa do desvio padrão referentes a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostras de sedimento, dos elementos, Na, K, Ca e Mg e as medições de pH encontram–se nas tabelas 4.13 , 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23.



Figura 4.3. Fotografia do ponto de coleta P3 em janeiro de 1998, período em que o Rio Gavião encontrava – se cheio.



Figura 4.4. Fotografia do ponto de coleta P3 em julho de 1998, período em que o Rio Gavião encontrava – se seco.

A partir de uma análise global das coletas de água realizadas no período de julho de 1997 a maio de 2000, cujos resultados constam nas Tabelas 4.13, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21, 4.22 e 4.23, fica evidente que as sucessões de estações chuvosas e secas correspondem para as águas dos Reservatórios Anajé e Tremedal a alternância de diluição e concentração das espécies químicas. Porém é importante ressaltar que as chuvas que caem diretamente na superfície dos reservatórios, representam uma simples diluição, mas as águas que são drenadas das chuvas que ocorrem na bacia hidrográfica, antes de chegar nos reservatórios, essas caminham sobre a superfície, lixiviando o terreno (solos e sedimentos), interagindo a cada instante com o material com que entram em contato. Essas interações dependem principalmente do tempo de contato e das características da solução e do material, cada um variando no espaço e no tempo. Os primeiros escoamentos da época chuvosa, são geralmente mais concentrados por arrastar as espécies químicas acumuladas nos solos durante a seca, resultantes da evaporação de corpos de águas. Entretanto, a carga solúvel de um afluente varia ao longo do conjunto início do escoamento - enchente depleção, esses episódios variam para cada chuva ao longo da estação chuvosa¹. As relações entre sazonalidade, pH e concentração das espécies químicas, de forma geral, demonstra a influencia do valor do pH nas concentrações de Ca e Mg, nas águas dos reservatórios, principalmente quando as concentrações estão próximas dos limites de saturação. A concentração do sódio nas águas sofre influencia, somente do fator diluição, sendo por isso adequada como um ótimo indicador do processo de concentração das espécies dissolvidas (salinização) nos reservatórios Anajé e Tremedal^{1, 164}.

Nas amostras de sedimento coletadas no período de julho de 1997 a julho de 1998, cujos resultados constam nas Tabelas 4.14, 4.16, 4.18 e 4.20, revelam que as elevadas concentrações de Ca, Mg e K nos pontos P4 e P6, indicam que nessas zonas do complexo Rio Gavião / Reservatório Anajé, esteja ocorrendo algum fenômeno de retirada destes elementos da coluna d'água para o sedimento. No ponto P4, esse fato pode ser atribuído à influência de sua localização que fica no encontro das águas de menor salinidade existente do Rio Gavião com águas de salinidades maiores provenientes da Represa Anajé. No ponto P6, este fato pode ser atribuído à influência da maior taxa de matéria orgânica existente nesta zona.

Tabela 4. 13. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
pH	7,10	7,64	8,00	8,80	7,78	7,80	7,80	8,00	8,47
Na	*****	3,3 $\pm 0,7$	1,9 $\pm 0,2$	22,9 $\pm 0,2$	7,1 $\pm 0,8$	29,8 $\pm 0,1$	19,8 $\pm 0,1$	16,8 $\pm 0,1$	24,7 $\pm 0,8$
K	*****	0,9 $\pm 0,1$	*****	1,9 $\pm 0,3$	1,3 $\pm 0,2$	1,4 $\pm 0,3$	4,3 $\pm 0,5$	3,2 $\pm 0,2$	4,9 $\pm 0,8$
Ca	*****	2,6 $\pm 0,5$	2,5 $\pm 0,7$	9,7 $\pm 0,8$	6,9 $\pm 0,6$	13,8 $\pm 0,2$	12,1 $\pm 0,7$	8,9 $\pm 0,7$	12,4 $\pm 0,6$
Mg	*****	1,4 $\pm 0,4$	1,4 $\pm 0,6$	7,7 $\pm 0,8$	3,7 $\pm 0,7$	11,7 $\pm 0,1$	8,0 $\pm 0,8$	6,6 $\pm 0,7$	10,8 $\pm 0,7$

***** abaixo do limite de detecção no ICP – AES.

Tabela 4.14. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Na	*****	*****	*****	272 ± 1	*****	191 ± 1	*****	*****	*****
K	4311 ± 1	1194 ± 1	1711 ± 1	1524 ± 1	1754 ± 1	6337 ± 1	1898 ± 1	5437 ± 1	1466 ± 1
Ca	994 ± 1	1451 ± 1	1873 ± 1	3567 ± 1	1217 ± 1	3199 ± 1	1484 ± 1	4055 ± 1	993,1 ± 1
Mg	5258 ± 1	1625 ± 1	2620 ± 1	2519 ± 1	1595 ± 1	7901 ± 1	2180 ± 1	7199 ± 1	1645 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

Tabela 4. 15. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em dezembro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
pH	6,90	8,00	7,80	8,70	8,40	8,50	8,30	8,10	9,10
Na	3,4 $\pm 0,1$	158 ± 1	20,4 $\pm 0,6$	38,8 $\pm 0,3$	25,9 $\pm 0,5$	27,5 $\pm 0,3$	24,1 $\pm 0,4$	30,8 $\pm 1,0$	55,5 $\pm 1,4$
K	1,06 $\pm 0,04$	27,5 $\pm 0,1$	8,1 $\pm 0,4$	4,6 $\pm 0,1$	2,8 $\pm 0,2$	3,0 $\pm 0,6$	2,4 $\pm 0,2$	2,4 $\pm 0,6$	10,4 $\pm 0,2$
Ca	4,1 $\pm 0,1$	28,0 $\pm 0,5$	14,6 $\pm 0,1$	28,2 $\pm 0,1$	17,5 $\pm 0,6$	17,6 $\pm 0,3$	15,9 $\pm 0,3$	18,2 $\pm 0,3$	21,7 $\pm 0,4$
Mg	3,2 $\pm 0,3$	33,9 $\pm 0,02$	9,2 $\pm 0,4$	16,9 $\pm 0,7$	12,1 $\pm 0,9$	12,5 $\pm 0,4$	11,3 $\pm 0,4$	13,3 $\pm 0,2$	21,0 $\pm 0,6$

Tabela 4.16. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em dezembro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Na	*****	31,6 $\pm 1,3$	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
K	3488 ± 1	1515 ± 1	1846 ± 1	3150 ± 1	1322 ± 1	5690 ± 1	1222 ± 1	2548 ± 1	456 $\pm 1,3$
Ca	1214 ± 1	2207 ± 1	2029 ± 1	2418 ± 1	1931 ± 1	3723 ± 1	1867 ± 1	4831 ± 1	4017 ± 1
Mg	4568 ± 1	1914 ± 1	2823 ± 1	3644 ± 1	1307 ± 1	7288 ± 1	1694 ± 1	3830 ± 1	1061 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

Tabela 4. 17. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
pH	7,40	8,30	8,50	9,00	8,30	8,10	8,30	8,00	9,10
Na	1,1 $\pm 0,3$	240 ± 1	15,3 $\pm 0,6$	34,4 $\pm 0,1$	26,3 $\pm 0,3$	33,0 $\pm 0,4$	25,8 $\pm 0,4$	25,8 $\pm 0,1$	68,5 $\pm 0,2$
K	0,28 $\pm 0,1$	30,5 $\pm 0,2$	6,5 $\pm 0,4$	3,1 $\pm 0,2$	3,0 $\pm 0,1$	3,1 $\pm 0,3$	2,6 $\pm 0,3$	2,4 $\pm 0,3$	13,2 $\pm 0,4$
Ca	1,2 $\pm 0,8$	3,3 $\pm 0,3$	12,5 $\pm 0,8$	21,4 $\pm 0,2$	17,7 $\pm 0,7$	19,9 $\pm 0,5$	16,5 $\pm 0,1$	15,4 $\pm 0,1$	30,7 $\pm 0,3$
Mg	1,9 $\pm 0,6$	4,6 $\pm 0,4$	8,9 $\pm 0,5$	13,5 $\pm 0,6$	12,3 $\pm 0,1$	14,9 $\pm 0,9$	12,1 $\pm 0,1$	10,6 $\pm 0,9$	30,0 $\pm 0,3$

Tabela 4.18. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Na	*****	57,0 $\pm 2,0$	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
K	3101 ± 1	1276 ± 1	2041 ± 1	2334 ± 1	1136 ± 1	5903 ± 1	888 ± 1	3962 ± 1	652,3 ± 1
Ca	1075 ± 1	4231 ± 1	2156 ± 1	1930 ± 1	1452 ± 1	3199 ± 1	1108 $\pm 1,3$	4837 ± 1	1519 ± 1
Mg	4164 ± 1	1914 ± 1	2860 ± 1	2767 ± 1	1370 ± 1	7588 ± 1	1209 ± 1	5445 ± 1	1105 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP – OES.

Tabela 4. 19. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medição de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
pH	7,30	---	---	---	8,24	7,61	7,64	8,00	8,70
Na	0,35 $\pm 0,08$	---	---	---	8,4 $\pm 0,8$	14,4 $\pm 0,8$	9,1 $\pm 0,1$	12,1 $\pm 1,0$	48,0 $\pm 0,4$
K	0,15 $\pm 0,03$	---	---	---	1,7 $\pm 0,4$	3,3 $\pm 0,3$	2,0 $\pm 0,2$	2,5 $\pm 0,3$	11,2 $\pm 0,5$
Ca	1,6 $\pm 0,1$	---	---	---	9,3 $\pm 0,6$	14,4 $\pm 0,2$	12,0 $\pm 0,3$	11,1 $\pm 0,8$	26,5 $\pm 0,6$
Mg	1,3 $\pm 0,2$	---	---	---	5,8 $\pm 0,3$	9,3 $\pm 0,1$	6,1 $\pm 0,2$	8,1 $\pm 0,3$	25,0 $\pm 0,1$

(—) Pontos de amostragem secos no período da coleta.

Tabela 4.20. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Na	*****	769 ± 1	1679 ± 1	962 ± 1	*****	64,3 $\pm 0,4$	*****	66,1 $\pm 0,9$	*****
K	2633 ± 1	1530 ± 1	2372 ± 1	3978 ± 1	824 ± 1	4508 ± 1	672 ± 1	4708 ± 1	361 ± 1
Ca	954 ± 1	2785 ± 1	13677 ± 1	2300 ± 1	1292 ± 1	3373 ± 1	1161 ± 1	4406 ± 1	5663 ± 1
Mg	3228 ± 1	1868 ± 1	5946 ± 1	3557 ± 1	1086 ± 1	5842 ± 1	818 ± 1	6126 ± 1	814 ± 1

Tabela 4. 21. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medição de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1999.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
pH	6,70	7,00	7,20	8,30	8,70		7,80	7,30	8,80
Na	*****	6,9 $\pm 0,5$	5,4 $\pm 0,6$	4,2 $\pm 0,7$	13,3 $\pm 0,5$	24,5 $\pm 0,2$	18,5 $\pm 0,5$	22,5 $\pm 0,3$	25,7 $\pm 0,1$
K	0,31 $\pm 0,02$	3,2 $\pm 0,1$	2,7 $\pm 0,1$	2,6 $\pm 0,1$	4,0 $\pm 0,5$	5,2 $\pm 0,6$	4,4 $\pm 0,1$	5,3 $\pm 0,3$	6,4 $\pm 0,06$
Ca	2,4 $\pm 0,1$	5,7 $\pm 0,1$	5,4 $\pm 0,2$	6,4 $\pm 0,2$	10,2 $\pm 0,5$	17,1 ± 1	12,8 $\pm 0,5$	15,6 $\pm 0,1$	11,0 $\pm 1,3$
Mg	1,9 $\pm 0,3$	3,9 $\pm 0,4$	3,7 $\pm 0,7$	4,3 $\pm 0,6$	8,0 $\pm 0,6$	14,1 $\pm 1,1$	10,8 $\pm 0,1$	12,4 $\pm 0,2$	13,5 $\pm 0,2$

Tabela 4. 22. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 2000.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
pH	6,80	7,00	7,10	8,30	7,90	8,40	8,00	7,90	8,50
Na	6,5 $\pm 0,2$	14,4 $\pm 0,2$	16,5 $\pm 0,1$	19,7 $\pm 0,7$	21,9 $\pm 0,3$	19,2 $\pm 0,1$	15,2 $\pm 0,9$	15,7 $\pm 0,9$	32,9 $\pm 0,5$
Ca	5,8 $\pm 0,1$	8,5 $\pm 0,5$	9,6 $\pm 0,3$	13,2 $\pm 0,2$	16,8 $\pm 0,3$	12,7 $\pm 0,3$	12,1 $\pm 0,6$	11,3 $\pm 0,2$	23,2 $\pm 0,5$
Mg	4,1 $\pm 0,1$	5,3 $\pm 0,3$	5,7 $\pm 0,9$	8,0 $\pm 0,8$	10,1 $\pm 0,2$	8,3 $\pm 0,1$	7,4 $\pm 0,6$	7,6 $\pm 0,2$	16,8 $\pm 0,1$

Tabela 4. 23. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em $\mu\text{g mL}^{-1}$ e medições de pH das águas das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em maio de 2000.

Parâmetros	Pontos de amostragem							
	P1	P2	P3	P5	P6	P7	P8	P9
pH	7,19	7,55	7,83	7,93	7,94	8,10	9,00	8,82
Na	0,62 $\pm 0,01$	33,8 $\pm 0,4$	61,2 $\pm 0,8$	12,5 $\pm 0,1$	28,0 $\pm 0,9$	10,3 $\pm 0,6$	19,7 $\pm 0,7$	37,2 $\pm 0,3$
K	4,6 $\pm 0,2$	5,7 $\pm 0,9$	10,2 $\pm 0,2$	4,6 $\pm 0,1$	7,6 $\pm 0,4$	3,7 $\pm 0,1$	7,3 $\pm 0,3$	10,3 $\pm 0,7$
Ca	2,8 $\pm 0,2$	4,4 $\pm 0,3$	46,3 $\pm 0,1$	10,5 $\pm 1,0$	17,9 $\pm 0,4$	10,8 $\pm 0,6$	14,2 $\pm 0,2$	19,0 $\pm 0,4$
Mg	1,9 $\pm 0,4$	5,8 $\pm 0,4$	36,8 $\pm 0,8$	6,7 $\pm 0,3$	13,3 $\pm 0,3$	6,5 $\pm 0,6$	10,1 $\pm 0,2$	18,0 $\pm 0,8$

4.2 REMOÇÃO DE Ca, Mg, Cd, Pb, Sr, Mn e Zn PARA O SEDIMENTO.

4.2.1 Amostragem de dezembro de 1995, janeiro, março e julho de 1996.

As concentrações dos elementos Cd, Pb, Sr, Mn e Zn nas amostras de água coletadas em janeiro, março e julho de 1996 estão abaixo do limite de detecção do ICP – AES. Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostra de sedimento, dos elementos Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S encontram-se nas Tabelas 4.24, 4.25, 4.26, 4.27, 4.26 e 4.29.

Tabela 4. 24. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em dezembro de 1995.

Parâmetros	Pontos de amostragem				
	P4	P5	P7	P8	P9
Cd	*****	*****	*****	*****	*****
Pb	*****	*****	*****	*****	*****
Sr	*****	*****	*****	*****	*****
Mn	211 \pm 4	*****	*****	*****	*****
Zn	*****	*****	*****	*****	*****
Fe	22,5 \pm 1,3	*****	*****	*****	*****
S	2570 \pm 1	2014 \pm 2	1521 \pm 1	1012 \pm 3	6860 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES.

Tabela 4.25. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem					
	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	*****	*****	*****	*****	*****	*****
Pb	*****	*****	*****	*****	*****	*****
Sr	*****	*****	*****	*****	*****	*****
Mn	*****	*****	*****	*****	*****	*****
Zn	*****	*****	*****	*****	*****	*****
Fe	*****	*****	*****	*****	186 \pm 1	*****
S	2782 \pm 4	1810 \pm 1	2790 \pm 1	1781 \pm 1	1607 \pm 1	5780 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES

Tabela 4.26. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem	
	P5	P6
Cd	9,8 \pm 0,8	7,9 \pm 0,8
Pb	21,9 \pm 1,1	19,1 \pm 0,1
Sr	38,6 \pm 1,8	27,9 \pm 0,1
Mn	453 \pm 1,	228 \pm 1
Zn	31,4 \pm 1,1	35,8 \pm 1,6
Fe	35623 \pm 3,1	28327 \pm 1
S	192 \pm 1	279 \pm 1

* Resultados expressos em ng g^{-1}

Tabela 4.27. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em março de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem				
	P4	P5	P7	P8	P9
Cd	*****	*****	*****	*****	*****
Pb	*****	*****	*****	*****	*****
Sr	*****	*****	*****	*****	*****
Mn	*****	*****	*****	*****	*****
Zn	*****	*****	*****	*****	*****
Fe	7050 \pm 2	*****	*****	*****	*****
S	453 \pm 3	331 \pm 2	547 \pm 7	*****	2602 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES

Tabela 4.28. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem			
	P5	P7	P8	P9
Cd	*****	*****	*****	*****
Pb	*****	*****	*****	*****
Sr	*****	*****	*****	*****
Mn	*****	*****	*****	*****
Zn	*****	*****	*****	*****
Fe	*****	*****	*****	*****
S	355 ± 1	362 ± 1	2476 ± 1	1154 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES

Tabela 4.29. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1996.

Parâmetros	Pontos de amostragem	
	P2	P4
Cd	$3,3 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,1$
Pb	$87,3 \pm 1,6$	$27,8 \pm 1,1$
Sr	$40,30 \pm 1,1$	$33,9 \pm 0,7$
Mn	282 ± 1	597 ± 2
Zn	$15,4 \pm 1,8$	$31,4 \pm 1,8$
Fe	15867 ± 1	25013 ± 2
S	688 ± 1	286 ± 1

Resultados expressos em ng g^{-1}

4.2.2 Amostragens de janeiro de 1997 a maio de 2000.

A partir das coletas de janeiro de 1997 as determinações de Cd e Pb nas amostras de água e de sedimento, foram realizadas pela técnica GFAAS. Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostra de sedimento, dos elementos Cd, Pb, Sr, Mn, Zn, Fe e S encontram-se nas Tabelas 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40, 4.41, 4.42, 4.43 e 4.44.

Tabela 4. 30. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem						
	P1	P2	P4	P5	P7	P8	P9
Cd	0,021 $\pm 0,01$	0,093 $\pm 0,001$	0,147 $\pm 0,03$	0,082 $\pm 0,03$	0,059 $\pm 0,01$	0,193 $\pm 0,02$	0,333 $\pm 0,06$
Pb	2,5 $\pm 0,8$	1,8 $\pm 0,2$	3,3 $\pm 0,7$	2,3 $\pm 0,3$	2,1 $\pm 0,4$	0,02 $\pm 0,001$	0,88 $\pm 0,1$
Sr	*****	*****	*****	*****	*****	50,0 $\pm 0,1$	*****
Mn	*****	47,0 $\pm 0,1$	*****	*****	*****	360 ± 1	*****
Zn	590 ± 1	*****	3260 ± 1	*****	*****	2720 ± 1	*****
Fe	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
S	2239 ± 1	2480 ± 1	2644 ± 1	2704 ± 1	3115 ± 1	3347 ± 1	3327 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES.

Tabela 4.31. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem						
	P1	P2	P4	P5	P7	P8	P9
Cd	14,3 $\pm 0,4$	4,6 $\pm 0,1$	9,1 $\pm 1,0$	5,8 $\pm 0,1$	2,8 $\pm 0,1$	6,3 $\pm 0,1$	8,7 $\pm 0,1$
Pb	16,1 $\pm 0,1$	3,2 $\pm 0,1$	1,8 $\pm 0,1$	15,1 $\pm 0,1$	14,5 $\pm 0,1$	*****	15,9 $\pm 0,8$
Sr	49,5 $\pm 1,0$	19,7 $\pm 0,1$	42,8 $\pm 1,7$	23,8 $\pm 1,6$	4,2 $\pm 0,3$	24,9 $\pm 0,1$	41,7 $\pm 0,9$
Mn	813 ± 1	85,9 $\pm 2,3$	602 ± 1	274 ± 1	215 ± 1	6683 ± 1	708 ± 1
Zn	53,7 $\pm 0,7$	29,4 $\pm 1,2$	41,9 $\pm 0,8$	48,1 $\pm 0,5$	8,5 $\pm 0,5$	36,8 $\pm 1,1$	5,4 $\pm 2,9$
Fe	49313 ± 2	22917 ± 5	33707 ± 1	23800 ± 1	17127 ± 5	25413 ± 1	32047 ± 1
S	214 ± 1	716 ± 1	250 ± 1	137 ± 1	261 ± 1	279 ± 1	517 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no GFAAS.

* Resultados expressos em ng g^{-1}

Tabela 4. 32. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em março de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem			
	P2	P3	P8	P9
Cd	0,30 \pm 0,03	0,27 \pm 0,01	*****	0,23 \pm 0,02
Pb	3,2 \pm 0,5	6,8 \pm 0,1	0,07 \pm 0,01	5,0 \pm 0,1
Sr	*****	*****	87,0 \pm 0,1	75,0 \pm 0,1
Mn	*****	320 \pm 1	*****	*****
Zn	2790 \pm 1	*****	*****	*****
Fe	*****	4528 \pm 1	*****	*****
S	2944 \pm 1	2469 \pm 1	8740 \pm 1	4065 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES e GFAAS.

Tabela 4.33. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em março de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem				
	P2	P3	P7	P8	P9
Cd *	7,2 \pm 0,4	3,5 \pm 0,9	6,4 \pm 1,2	5,3 \pm 0,4	6,1 \pm 1,0
Pb	24,2 \pm 0,7	*****	2,2 \pm 0,1	*****	14,7 \pm 0,6
Sr	42,4 \pm 2,2	9,8 \pm 0,9	19,7 \pm 1,2	33,3 \pm 0,5	16,9 \pm 0,8
Mn	197 \pm 1	197 \pm 2	171 \pm 1	351 \pm 1	243 \pm 1
Zn	51,1 \pm 0,9	1,13 \pm 0,01	9,0 \pm 1,8	37,1 \pm 0,6	12,0 \pm 1,9
Fe	28530 \pm 1	18673 \pm 2	27203 \pm 1	21843 \pm 2	31920 \pm 6
S	123 \pm 1	53,5 \pm 0,1	90,6 \pm 0,6	184 \pm 1	212 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no GFAAS.

* Resultados expressos em ng g^{-1}

Tabela 4. 34. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	0,04 \pm 0,01	0,07 \pm 0,01	0,024 \pm 0,001	0,04 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,09 \pm 0,01	0,3 \pm 0,03	0,09 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01
Pb	0,35 \pm 0,05	0,27 \pm 0,02	3,5 \pm 0,1	1,0 \pm 0,1	*****	2,6 \pm 0,1	1,4 \pm 0,1	0,20 \pm 0,01	3,7 \pm 0,1
Sr	4,1 \pm 0,1	47,3 \pm 0,8	35,0 \pm 0,5	145 \pm 1	74,2 \pm 0,8	133 \pm 2	138 \pm 1	100 \pm 1	50,1 \pm 0,7
Mn	9,9 \pm 0,9	65,3 \pm 0,5	35,6 \pm 0,3	38,5 \pm 0,8	*****	63,1 \pm 1,4	*****	41,1 \pm 0,5	68,5 \pm 0,2
Zn	141 \pm 1	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	320 \pm 1
Fe	43,2 \pm 4,1	381 \pm 6	*****	*****	*****	234 \pm 7	*****	*****	64,1 \pm 7,3
S	2159 \pm 1	2251 \pm 1	2516 \pm 1	3148 \pm 1	2997 \pm 1	5880 \pm 1	4115 \pm 1	3413 \pm 1	3465 \pm 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES e GFAAS.

Tabela 4.35. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	1,3 $\pm 0,1$	6,0 $\pm 0,1$	53,7 $\pm 0,1$	13,0 $\pm 0,1$	7,6 $\pm 0,1$	24,0 $\pm 0,1$	0,6 $\pm 0,1$	36,6 $\pm 0,1$	2,4 $\pm 0,1$
Pb	10,1 $\pm 0,1$	7,7 $\pm 0,1$	10,1 $\pm 0,1$	5,6 $\pm 0,1$	8,0 $\pm 0,1$	5,8 $\pm 0,1$	7,9 $\pm 0,1$	0,5 $\pm 0,1$	13,9 $\pm 0,1$
Sr	22,6 $\pm 0,1$	22,1 $\pm 0,6$	25,4 $\pm 0,3$	34,5 $\pm 0,2$	18,1 $\pm 0,5$	29,5 $\pm 0,7$	17,5 $\pm 0,3$	23,6 $\pm 1,2$	11,1 $\pm 0,9$
Mn	496 ± 1	275 ± 1	1129 ± 1	7536 ± 1	334 ± 1	541 ± 1	297 ± 1	6880 ± 1	2695 ± 1
Zn	95,5 $\pm 0,9$	80,0 $\pm 1,7$	90,0 $\pm 1,0$	66,7 $\pm 0,5$	81,5 $\pm 1,6$	129 ± 2	59,6 $\pm 2,1$	10,1 $\pm 1,2$	89,8 $\pm 1,2$
Fe	38252 ± 1	20536 ± 1	32619 ± 1	17779 ± 1	35742 ± 1	38216 ± 1	24332 ± 1	34876 ± 1	22526 ± 1
S	1554 ± 2	978 ± 1	1392 ± 1	1622 ± 1	1357 ± 1	2376 ± 2	1340 ± 1	2482 ± 1	943 ± 1

Resultados expressos em ng g^{-1}

Tabela 4. 36. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em dezembro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	0,02 $\pm 0,01$	0,05 $\pm 0,01$	1,0 $\pm 0,1$	0,05 $\pm 0,01$	0,07 $\pm 0,01$	0,05 $\pm 0,01$	0,17 $\pm 0,01$	0,05 $\pm 0,01$	0,03 $\pm 0,01$
Pb	1,1 $\pm 0,1$	2,7 $\pm 0,3$	6,2 $\pm 0,2$	2,2 $\pm 0,2$	0,8 $\pm 0,04$	3,0 $\pm 0,1$	0,5 $\pm 0,02$	0,2 $\pm 0,02$	2,6 $\pm 0,3$
Sr	53,3 $\pm 0,6$	418 ± 1	126 ± 1	242 ± 1	94,8 $\pm 0,6$	150 ± 1	136 ± 1	138 ± 1	195 ± 1
Mn	308 ± 1	324 ± 1	246 ± 2	112 ± 1	42,4 $\pm 0,9$	52,3 $\pm 0,3$	30,4 $\pm 0,2$	322 ± 1	49,0 $\pm 0,6$
Zn	187 ± 1	424 ± 1	326 ± 1	531 ± 1	1669 ± 1	667 ± 5	586 ± 1	263 ± 1	338 ± 1
Fe	3962 ± 1	1549 ± 3	613 ± 9	349 ± 2	188 ± 3	955 ± 2	201 ± 3	316 ± 7	258 ± 8
S	1481 ± 9	14300 ± 1	4026 ± 1	6590 ± 1	3885 ± 8	4717 ± 2	5530 ± 1	5220 ± 2	4250 ± 10

Tabela 4.37. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em dezembro de 1997.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	22,7 $\pm 0,1$	62,8 $\pm 0,6$	22,1 $\pm 0,1$	3,6 $\pm 0,1$	7,2 $\pm 0,1$	48,9 $\pm 0,3$	4,6 $\pm 0,1$	1,7 $\pm 0,1$	18,5 $\pm 0,3$
Pb	8,2 $\pm 0,5$	7,6 $\pm 0,2$	7,5 $\pm 0,6$	7,6 $\pm 0,5$	8,1 $\pm 0,2$	6,5 $\pm 0,7$	8,7 $\pm 0,7$	5,2 $\pm 0,5$	8,3 $\pm 2,5$
Sr	26,9 $\pm 0,7$	24,1 $\pm 0,3$	15,5 $\pm 0,3$	30,6 $\pm 0,4$	29,0 $\pm 0,3$	31,1 $\pm 0,2$	15,6 $\pm 0,2$	43,6 $\pm 0,4$	18,0 $\pm 0,5$
Mn	379 ± 1	222 ± 1	832 ± 1	563 ± 1	599 ± 1	430 ± 1	363 ± 1	1424 1	292 ± 1
Zn	89,5 $\pm 0,8$	68,0 $\pm 1,3$	84,8 $\pm 0,9$	97,3 $\pm 1,1$	89,1 $\pm 0,6$	125 ± 1	63,9 $\pm 1,3$	121 ± 2	62,4 $\pm 1,3$
Fe	32276 ± 1	22652 ± 1	45066 ± 1	31639 ± 1	44936 ± 1	39156 ± 1	28882 ± 1	53129 ± 1	21692 ± 1
S	1349 ± 1	1110 ± 1	1669 ± 1	1474 ± 2	1402 ± 1	2105 ± 2	1503 ± 1	2689 ± 1	1455 ± 1

Resultados expressos em ng g^{-1}

Tabela 4. 38. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	0,06 $\pm 0,01$	0,3 $\pm 0,1$	0,13 $\pm 0,02$	0,21 $\pm 0,05$	0,03 $\pm 0,01$	0,05 $\pm 0,01$	0,02 $\pm 0,01$	0,3 $\pm 0,1$	0,15 $\pm 0,01$
Pb	0,07 $\pm 0,01$	2,0 $\pm 0,2$	1,0 $\pm 0,1$	0,3 $\pm 0,1$	0,3 $\pm 0,1$	0,4 $\pm 0,2$	0,3 $\pm 0,1$	1,3 $\pm 0,3$	0,10 $\pm 0,08$
Sr	*****	*****	1,5 $\pm 0,1$	36,0 $\pm 0,5$	172 ± 1	164 ± 1	2,3 $\pm 0,1$	62,2 $\pm 0,8$	10,9 $\pm 0,3$
Mn	*****	*****	*****	4,7 $\pm 0,1$	19,9 $\pm 0,2$	44,8 $\pm 0,1$	5,4 $\pm 0,5$	5,0 $\pm 0,2$	*****
Zn	1367 ± 2	1573 ± 1	642 ± 1	1159 ± 3	1544 ± 1	1270 ± 4	1355 ± 4	1197 ± 1	1182 ± 2
Fe	*****	*****	*****	*****	109 ± 2	39,4 $\pm 3,2$	*****	*****	*****
S	2282 ± 4	4529 ± 2	4529 ± 1	4811 ± 7	5770 ± 2	7340 ± 7	4513 ± 7	5860 ± 1	2251 ± 2

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES

Tabela 4.39. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	13,9 $\pm 0,1$	27,1 $\pm 0,1$	45,8 $\pm 0,2$	18,1 $\pm 0,2$	26,9 $\pm 0,1$	36,9 $\pm 0,1$	22,6 $\pm 0,1$	18,0 $\pm 0,1$	14,5 $\pm 0,1$
Pb	9,0 $\pm 1,4$	7,8 $\pm 2,3$	8,6 $\pm 1,4$	7,7 $\pm 0,6$	7,8 $\pm 0,6$	7,9 $\pm 2,2$	9,0 $\pm 0,2$	6,3 $\pm 3,1$	8,2 $\pm 1,5$
Sr	22,3 $\pm 0,6$	32,7 $\pm 0,4$	17,1 $\pm 0,4$	22,2 $\pm 0,7$	19,5 $\pm 0,8$	29,6 $\pm 0,3$	10,4 $\pm 0,8$	34,0 $\pm 0,6$	10,0 $\pm 1,0$
Mn	373 ± 1	230 ± 1	950 ± 1	464 ± 1	287 ± 1	746 ± 1	203 ± 1	1339 ± 1	127 ± 1
Zn	63,5 $\pm 0,1$	72,8 $\pm 1,1$	73,9 $\pm 1,4$	60,3 $\pm 1,1$	73,6 $\pm 0,8$	122,6 $\pm 1,5$	44,1 $\pm 1,0$	101 ± 1	38,0 $\pm 0,8$
Fe	32239 ± 1	24869 ± 1	47602 ± 1	25422 ± 1	32416 ± 1	43366 ± 1	26742 ± 1	55096 ± 1	16006 ± 1
S	1144 ± 2	1521 $\pm 2,0$	1566 ± 1	9841 ± 1	1214 ± 1	2140 ± 2	975,8 $\pm 1,4$	2763 ± 1	749 ± 1

Resultados expressos em ng g^{-1}

Tabela 4. 40. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	0,10 $\pm 0,03$	----	----	----	0,12 $\pm 0,01$	0,06 $\pm 0,01$	0,03 $\pm 0,1$	0,03 $\pm 0,01$	0,14 $\pm 0,01$
Pb	3,5 $\pm 0,7$	----	----	----	0,6 $\pm 0,1$	*****	0,6 $\pm 0,1$	1,3 $\pm 0,1$	0,12 $\pm 0,04$
Sr	6,1 $\pm 0,1$	----	----	----	64,4 $\pm 0,2$	107 ± 4	84,6 $\pm 0,2$	78,7 $\pm 0,7$	213 ± 2
Mn	1,4 $\pm 0,1$	----	----	----	8,1 $\pm 0,1$	16,5 $\pm 0,1$	7,9 $\pm 0,2$	9,1 $\pm 0,2$	7,8 $\pm 0,3$
Zn	448 ± 5	----	----	----	499 ± 1	581 ± 2	431 ± 1	505 ± 2	732 ± 3
Fe	*****	----	----	----	*****	*****	*****	*****	*****
S	3073 ± 3	----	----	----	5830 ± 6	6390 ± 7	6000 ± 2	6430 ± 4	11360 ± 8

(----) Pontos de amostragem secos no período da coleta.

(*****) abaixo do limite de detecção no ICP-OES e GFAAS.

Tabela 4.41. Concentração das amostras de sedimento \pm desvio padrão em $\mu\text{g g}^{-1}$, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1998.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	7,8 $\pm 0,1$	20,9 $\pm 0,1$	41,7 $\pm 0,2$	16,2 $\pm 0,1$	25,7 $\pm 0,1$	77,0 $\pm 0,1$	24,2 $\pm 0,1$	20,2 $\pm 0,1$	15,0 $\pm 0,1$
Pb	14,3 $\pm 6,9$	11,1 $\pm 7,2$	13,1 $\pm 1,3$	10,8 $\pm 5,4$	5,6 $\pm 0,8$	6,3 $\pm 4,9$	11,4 $\pm 3,3$	6,5 $\pm 2,9$	21,3 $\pm 8,7$
Sr	20,7 $\pm 0,4$	25,8 $\pm 0,5$	21,5 $\pm 0,4$	29,6 $\pm 0,5$	34,3 $\pm 0,5$	22,1 $\pm 0,8$	8,2 $\pm 0,8$	42,4 $\pm 0,4$	18,6 $\pm 0,3$
Mn	285 ± 1	213 ± 1	1422 ± 1	1207 ± 1	162 ± 1	343 ± 1	413 ± 1	8996 ± 1	442 ± 1
Zn	47,2 $\pm 0,4$	117 ± 1	112 ± 1	45,0 $\pm 1,8$	41,1 $\pm 0,1$	86,9 $\pm 0,2$	25,1 $\pm 0,5$	95,2 $\pm 1,6$	20,7 $\pm 0,2$
Fe	33705 ± 1	20255 ± 1	38565 ± 1	23018 ± 1	18861 ± 1	24358 ± 1	18465 ± 1	66308 ± 1	14205 ± 1
S	1756 ± 1	1629 ± 1	4721 ± 2	1903 ± 1	1158 ± 1	2323 ± 2	1163 ± 1	4615 ± 1	2129 ± 1

Resultados expressos em ng g^{-1}

Tabela 4. 42. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1999.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Cd	0,17 $\pm 0,04$	0,17 $\pm 0,01$	0,03 $\pm 0,01$	0,19 $\pm 0,05$	0,11 $\pm 0,09$	0,28 $\pm 0,06$	0,20 $\pm 0,01$	0,05 $\pm 0,01$	0,13 $\pm 0,01$
Pb	2,5 $\pm 0,5$	3,6 $\pm 0,1$	1,2 $\pm 0,2$	9,8 $\pm 0,8$	2,2 $\pm 0,7$	5,0 $\pm 1,0$	2,9 $\pm 0,2$	0,8 $\pm 0,1$	1,4 $\pm 0,2$
Sr	40,7 $\pm 0,2$	96,3 $\pm 0,1$	79,9 $\pm 0,1$	89,5 $\pm 0,1$	135 ± 1	193 ± 1	158 ± 1	195 ± 1	151 ± 1
Mn	149 ± 1	88,4 $\pm 0,1$	59,8 $\pm 0,1$	423 ± 1	17,0 $\pm 0,1$	264 ± 1	59,9 $\pm 0,1$	452 ± 1	29,2 $\pm 0,1$
Zn	317 ± 1	*****	*****	183 ± 1	175 ± 1	130 ± 1	106 ± 1	2868 ± 1	743 ± 1
Fe	1666 ± 1	800 ± 1	512 ± 1	2334 ± 1	74,90 ± 1	1085 ± 1	21,0 $\pm 2,9$	563 ± 4	*****
S	*****	451 ± 1	*****	*****	1036 ± 3	2035 ± 1	1272 ± 1	1001 ± 1	962 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES.

Tabela 4. 43. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 2000.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Sr	91,4 $\pm 2,3$	129 ± 1	138 ± 1	161 ± 1	172 ± 1	124 ± 3	119 ± 1	113 ± 1	229 ± 7
Mn	3,8 $\pm 0,1$	7,9 $\pm 0,1$	10,8 $\pm 0,2$	15,2 $\pm 0,1$	15,0 $\pm 0,1$	10,4 $\pm 0,1$	7,1 $\pm 0,1$	12,3 $\pm 0,1$	11,7 $\pm 0,1$
Zn	*****	*****	*****	*****	*****	*****	117 ± 8	90,4 $\pm 5,0$	70,8 $\pm 0,2$
Fe	16,8 $\pm 0,1$	*****	*****	693 ± 2	289 ± 4	62,1 $\pm 0,5$	981 ± 6	951 ± 3	*****
S	120 ± 1	342 ± 3	419 ± 1	1505 ± 1	1578 ± 1	1409 ± 1	1063 ± 1	1099 ± 1	1588 ± 1

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES.

Tabela 4. 44. Concentração média das amostras de água \pm desvio padrão em ng mL^{-1} das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em maio de 2000.

Parâmetros	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P5	P6	P7	P8	P9	
Sr	36,9 $\pm 0,1$	89,9 $\pm 0,1$	393 ± 1	111 ± 1	174 ± 1	112 ± 1	149 ± 1	211 ± 1	
Mn	116 ± 1	11,0 $\pm 0,1$	128 ± 1	12,3 $\pm 0,1$	27,1 $\pm 0,1$	*****	11,0 $\pm 0,1$	15,1 $\pm 0,1$	
Zn	*****	*****	139 ± 1	*****	*****	*****	*****	*****	
Fe	407 ± 2	311 ± 1	193 ± 6	25,5 $\pm 0,4$	112 ± 4	-----	79,8 $\pm 0,7$	27,1 $\pm 0,3$	
S	-----	769 ± 1	24150 ± 1	858 ± 1	2215 ± 1	1037 ± 1	688 ± 1	1143 ± 1	

***** abaixo do limite de detecção no ICP-OES.

4.2.3 Comportamento de Ca, Mg, Mn, Cd, Pb Sr e Zn na coluna d'água.

A análise de agrupamento (Cluster) foi aplicada nas amostras de água coletadas no período de dezembro de 1995 a maio de 2000 para as variáveis: pH, Ca, Mg, Mn, Cd, Pb Sr e Zn, cujos resultados estão apresentados nas tabelas 4.1, 4.2, 4.6, 4.7, 4.9, 4.11, 4.13, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.27, 4.28, 4.30, 4.32, 4.34, 4.36, 4.38, 4.40, 4.42, 4.43, 4.44.

A matriz de semelhança dos coeficientes de correlação usados para análise de agrupamentos entre variáveis estão na Tabela 4.45 e no dendograma da Figura 4.5. Podemos distinguir três grupos principais: o primeiro formado por cálcio, magnésio e pH, caracteriza a remoção de Mg e Ca para o sedimento na forma de seus respectivos carbonatos. A presença do pH no grupo reforça esta hipótese, porque este processo é dependente de pH. O segundo grupo envolve manganês, estrôncio e zinco. Estes elementos têm várias características em comum. A espécie dominante em solução é um cátion bivalente (livre ou complexado). Todos os elementos deste grupo são relativamente solúveis em meio ácido e insolúveis como carbonatos / óxidos / hidróxidos em meio alcalino nos ambientes aquáticos. O terceiro grupo é formado por cádmio e chumbo. Estes dois elementos são potencialmente afetados pela adsorção nos óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês, o Cd é potencialmente afetado pela adsorção na calcita (CaCO_3), esta adsorção é pH dependente, tal hipótese pode ser conferida através da matriz de correlação das amostras de sedimento (Tabela 4.45), onde mostram níveis relativamente altos de correlação entre Cd e Ca no sedimento (0.52). O comportamento esperado para o Cd e Pb nos ambientes aquáticos pode ser resumido como segue: sob condições oxidantes e meio ácido, esses elementos são solúveis e possuem uma boa mobilidade. Com o aumento da alcalinidade do meio, suas concentrações na coluna d'água tendem a diminuir, primeiro devido a adsorção e depois devido a baixa solubilidade de seus carbonatos, óxidos e hidróxidos formados. Sob condições redutoras, e em presença de enxofre, esses elementos deverão ser imobilizados como sulfetos. Nas condições redutoras o processo de adsorção não é tão importante, porque os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn que são os principais substratos para o processo de adsorção, tendem a se dissolver⁶.

Tabela 4.45. Matriz de correlação entre as variáveis das amostras de água coletadas no período de dezembro de 1995 a maio de 2000 na complexo Rio Gavião / Represa Anajé.

	Ca	Cd	Mg	Mn	Pb	PH
Ca	1,0000					
Cd	0,1492	1,0000				
Mg	0,9577	0,0834	1,0000			
Mn	0,0452	- 0,1941	0,0574	1,0000		
Pb	0,2831	0,8250	0,2315	- 0,0762	1,0000	
pH	0,5207	0,2778	0,4736	- 0,2606	0,3341	1,0000
Sr	0,4455	- 0,1109	0,5028	0,3271	- 0,0028	0,2335
Zn	0,1633	0,0386	0,0701	0,2365	0,0814	- 0,0748

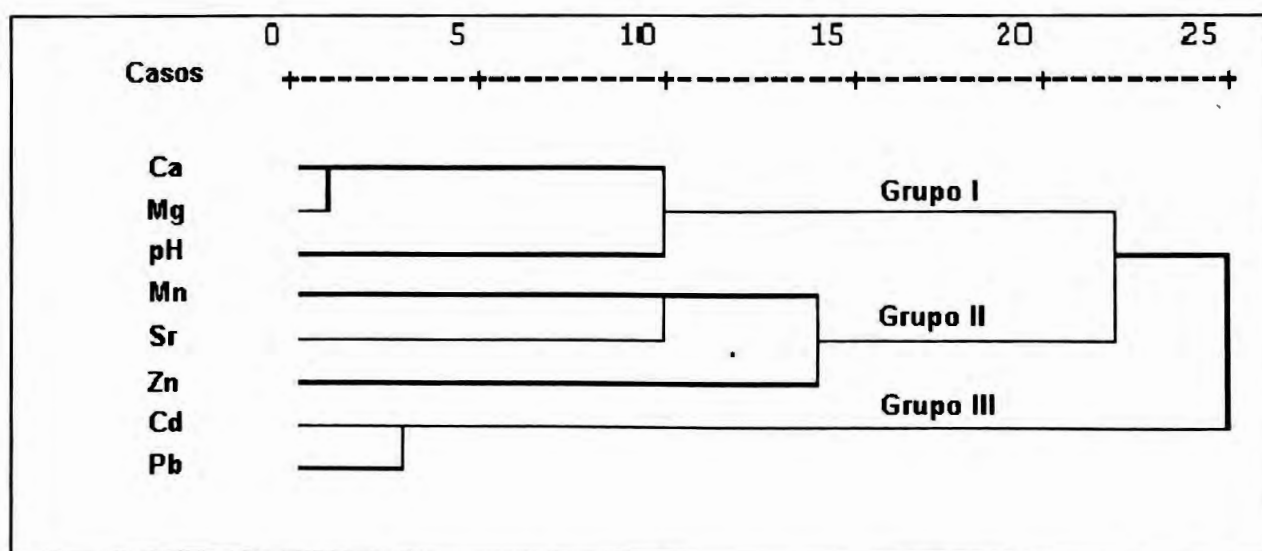


Figura 4.5. Dendrograma de análise de cluster entre variáveis nas amostras de água coletadas no período de dezembro de 1995 a maio de 2000.

4.2.4 Comportamento de Ca, Mg, Mn, Cd, Pb, Sr e Zn no sedimento

A análise de agrupamento (Cluster) foi aplicada nas amostras de sedimento coletadas no período de janeiro de 1996 a julho de 1998 para as variáveis: Ca, Mg, Mn, Cd, Pb, Sr, Zn, Fe e S, cujos resultados estão apresentados nas tabelas: 4.3, 4.8, 4.10, 4.12, 4.14, 4.16, 4.18, 4.20., 4.26, 4.29, 4.31, 4.33, 4.35, 4.37, 4.39 e 4.41.

A matriz de semelhança dos coeficientes de correlação usados para análise de agrupamentos entre variáveis (Tabela 4.46) e o dendograma da Figura 4.6, discriminam duas diferentes zonas de amostragem: a primeira zona formada pelos pontos P1, P2 e P3 (Rio de Gavião), P5 e P7 (Reservatório de Anajé) e P9 (Reservatório de Tremedal), esses pontos caracterizam-se por localizar em regiões que apresentam os mais baixos níveis de concentração. A segunda zona é formada pelos pontos que apresentam os mais elevadas níveis concentrações P4, P6 e P8. As altas concentrações do sedimento no ponto P4 podem ser atribuídas à influência de sua localização, na zona de encontro das águas do Rio Gavião de menor salinidade com as águas do Reservatório Anajé de maior salinidade. Quando duas partículas aproximam-se uma da outra, a micela (carregada negativamente) de uma partícula é repelida eletrostaticamente pela micela de outra partícula. Isto mantém as partículas separadas a uma distância capaz de manter as suspensões estáveis, tendo em vista que a estabilidade de uma suspensão coloidal depende das densidades da dupla camada iônica, do potencial elétrico, o qual é aproximadamente igual a força iônica da solução. Com o aumento da força iônica, a camada difusa de cátions que circunda a micela é comprimida para a partícula; quando isto acontece, a repulsão eletrostática entre as micelas não consegue manter as partículas separadas ocorrendo a floculação. Os íons metálicos adsorvidos nas suspensões estáveis da água Rio Gavião são floculados ao encontrar uma água de maior salinidade como a do Reservatório de Anajé, arrastando para os sedimentos de fundo, os metais presentes na suspensão do rio.

As maiores concentrações de Ca, Mg, Mn, Cd, Pb, Sr e Zn no sedimento dos ponto P6 e P8, podem ser atribuídas à influência da matéria orgânica, como pode-se observar no gráfico da Figura 4.7 que mostra os teores de carbono encontrados nos sedimentos dos pontos de coleta do sistema em estudo. Observa-se nos pontos de coleta P4, P6 e P8 os maiores teores de carbono total, esse fato evidencia uma correlação entre a taxa de matéria orgânica e teores de Ca, Mg, Mn, Cd, Pb, Sr e Zn nos sedimentos. A matéria orgânica geralmente interage com metais traços, provavelmente pela formação de complexos estáveis

podendo conduzir a um aumento inesperado dos níveis de concentrações de metais em um corpo de água. A adsorção pela matéria orgânica sólida acompanhada da sedimentação, remove os metais da coluna d'água para o sedimento de fundo de um reservatório.

A contribuição de S na remoção de Mg, Ca, Zn e Sr para o sedimento é mostrada pela matriz de correlação (Tabela 4.46), onde esses elementos apresentaram elevados coeficientes de correlação com o enxofre, (0,92; 0,82; 0,62 e 0,54 respectivamente). Assim, a remoção de Mg, Ca, Zn ou Sr da coluna de água para sedimento não deve ser atribuída apenas a formação dos seus respectivos carbonato, mas também por um outro componente que é formação de combinações insolúveis desses elementos com o enxofre e derivados.

Tabela 4.46. Matriz de correlação entre as variáveis das amostras de sedimento coletadas no período de dezembro de 1995 a julho de 1998 na complexo Rio Gavião / Represa Anajé.

	Ca	Cd	Fe	Mg	Mn	Pb	S	Sr
Ca	1,0000							
Cd	0,5180	1,0000						
Fe	0,1347	0,3910	1,0000					
Mg	0,6172	0,3654	0,7080	1,0000				
Mn	0,7858	0,2340	- 0,1931	0,2111	1,0000			
Pb	- 0,7509	- 0,2203	- 0,0945	- 0,3692	- 0,6985	1,0000		
S	0,8173	0,4778	0,6385	0,9195	0,4719	- 0,6147	1,0000	0,5397
Sr	0,7085	0,4133	0,0427	0,4138	0,4977	- 0,6449	0,5397	1,0000
Zn	0,2943	0,3889	0,6980	0,7934	- 0,2847	0,0715	0,6218	0,1864

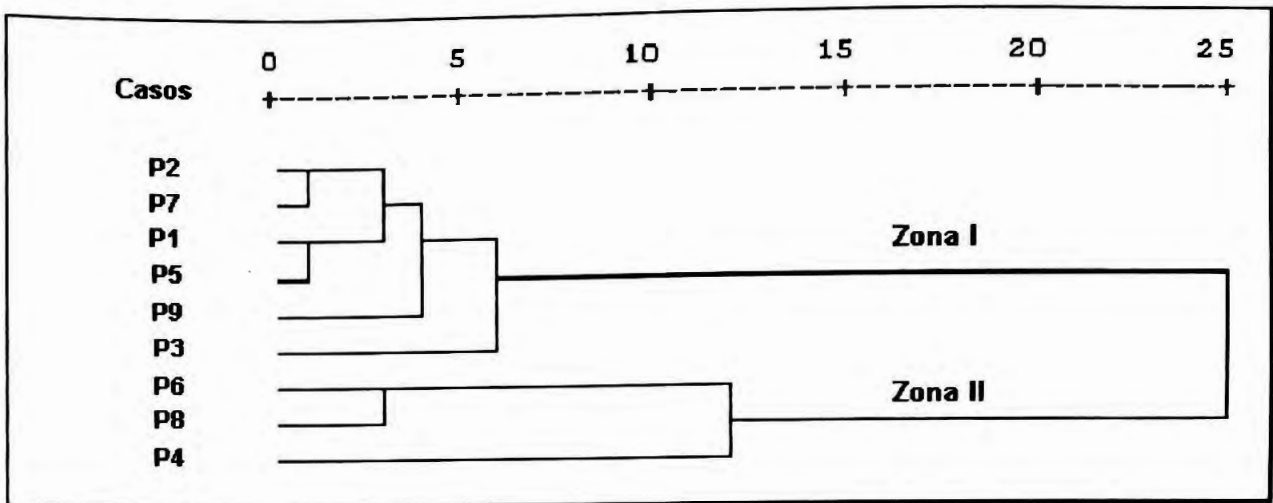


Figura 4.6. Dendrograma de análise de cluster entre variáveis nas amostras de sedimento coletadas no período de dezembro de 1995 a julho de 1998.

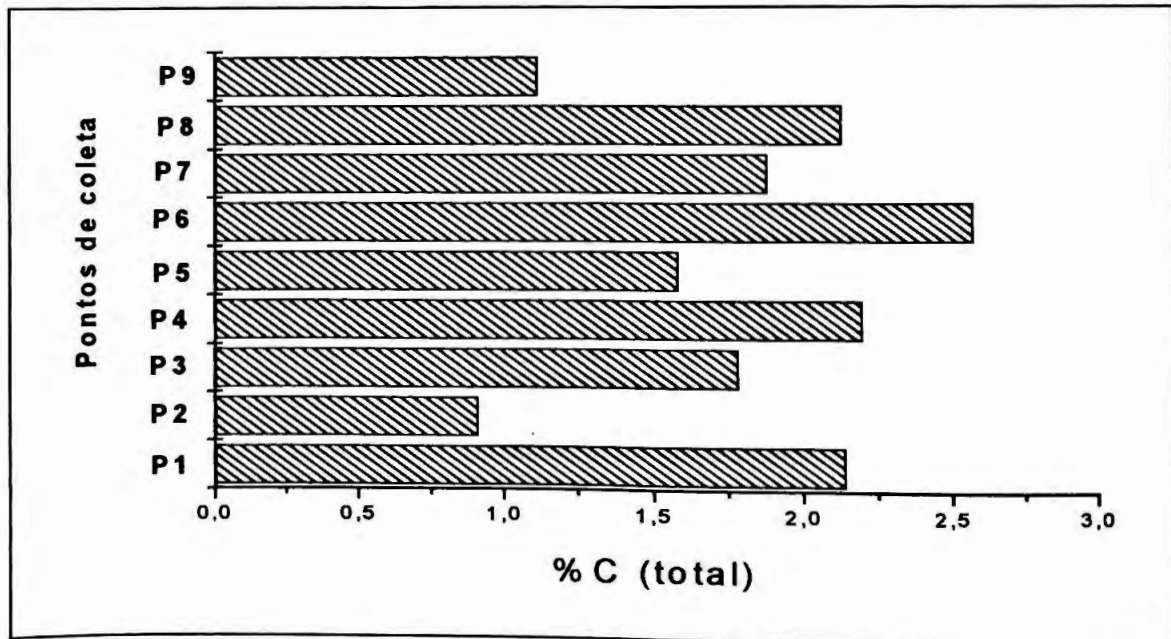


Figura 4.7. Gráfico que representa os teores de carbono total em todos os pontos de amostra do sistema Rio Gavião / Reservatório Anajé.

4.3 COMPORTAMENTO DOS ELEMENTOS Co, Cu, Sn, Cr, Ni, V, Ti, Al e P NO AMBIENTE ESTUDADO

Não se observou anomalias nas concentrações desses elementos nas amostras de água e de sedimento coletadas no sistema Rio Gavião / Represa Anajé durante o período em que foram realizados os estudos. A tabela 4.47, apresenta alguns resultados da análise dos metais Co, Cu, Cr e Ni presentes no sedimento da Represa Anajé, comparando-os com os valores de referência global para esses elementos (folhelho médio para sedimentos não contaminados)²² e com os resultados de um sedimento originário da Represa Pirapora localizada na bacia do Rio Tietê¹⁶⁶, zona de características tipicamente antropogênica.

Tabela 4.47. Concentração dos elementos Co, Cu, Cr e Ni em $\mu\text{g g}^{-1}$ em amostras de sedimento do folhelho médio e dos Reservatórios Anajé e Pirapora.

Metal	Folhelho Médio	Represa Pirapora	Represa Anajé			
			P5	P6	P7	P8
Cu	45,00	167,0	6,30	9,80	6,50	12,70
Cr	90,00	206,0	28,70	48,60	28,00	47,15
Ni	68,00	130,0	2,70	6,70	4,50	15,92
Co	19,00	—	5,20	7,20	2,90	8,36

A Figura 4.8, apresenta uma comparação gráfica das concentrações de Cu, Cd, Sn, Cr, Ni e Zn, nos sedimentos da barragem do Reservatório Anajé (P7), com os sedimento da barragem do Reservatório Tremedal (P9) e os sedimentos do ponto (P6), local com maiores

teores de carbono total em todo o sistema. Os teores desses metais nos sedimentos coletados próximo as barragem dos dois reservatórios são bastante semelhantes, entretanto quando se compara com os resultados encontrados para os sedimentos coletados no ponto (P6), observa-se um grande aumento nos teores destes metais. Este fato pode ser atribuído a elevada taxa de carbono total existente neste ponto de coleta, onde os metais traços associam-se à matéria orgânica como descrito anteriormente.

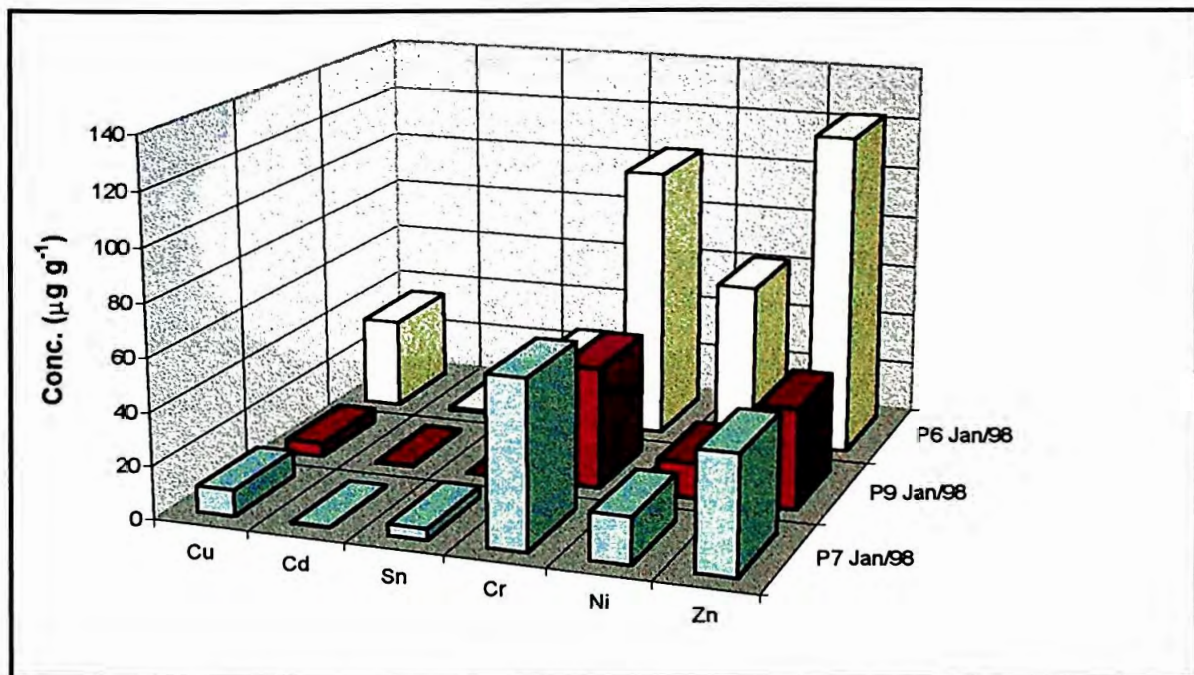


Figura 4.8. Concentração de Cu, Cd, Sn, Cr, Ni e Zn nos sedimento dos pontos P6 e P7 do Reservatório Anajé e no ponto P9 do Reservatório Tremedal.

4.4 COMPORTAMENTO DO MERCÚRIO TOTAL NO SISTEMA RIO GAVIÃO / REPRESA ANAJÉ.

Inicialmente foram realizadas determinações de mercúrio total nas amostras de água e de sedimento coletadas no período de julho de 1997 a julho de 1998, utilizando a técnica CVAAS. As amostras de sedimento foram solubilizadas em forno de microondas / sistema convencional ou fechado de acordo com o método EPA 3051 sugerido para a fração

lixiviável. Os dados obtidos da concentração média e a estimativa do desvio padrão referentes a duas determinações para amostras de água e seis determinações para amostra de sedimento, encontram-se nas Tabelas 4.48, 4.49 e 4.50.

Tabela 4.48. Concentração do Hg total em amostras de água e de sedimento \pm desvio padrão em ng ml^{-1} e ng g^{-1} respectivamente, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em julho de 1997.

Amostras	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Água	*****	*****	0,47 $\pm 0,01$	*****	*****	*****	*****	*****	*****
Sedimento	860 ± 1	1033 ± 1	1612 ± 1	1615 ± 1	693,0 ± 1	1387 ± 1	1181 ± 1	1232 ± 1	1244 ± 1

(*****) Abaixo do limite de detecção do GVAAS (1 ng mL^{-1})

Tabela 4.49. Concentração do Hg total em amostras de água e de sedimento \pm desvio padrão em ng ml^{-1} e ng g^{-1} respectivamente, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em dezembro de 1997.

Amostras	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Água	*****	1,11 $\pm 0,02$	*****	0,73 $\pm 0,01$	*****	0,18 $\pm 0,01$	*****	*****	0,64 $\pm 0,02$
Sedimento	648 ± 1	761 ± 1	708 ± 1	608 ± 1	693 ± 1	611 ± 1	858 ± 1	1244 ± 1	636 ± 1

(*****) Abaixo do limite de detecção do GVAAS

Tabela 4.50. Concentração do Hg total em amostras de água e de sedimento \pm desvio padrão em ng ml^{-1} e ng g^{-1} respectivamente, das Represas Anajé e Tremedal e do Rio Gavião, coletadas em janeiro de 1998.

Amostras	Pontos de amostragem								
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Água	0,30 $\pm 0,01$	3,32 $\pm 0,03$	1,79 $\pm 0,02$	*****	*****	*****	*****	0,60 $\pm 0,01$	3,24 $\pm 0,04$
Sedimento	705 ± 1	830 ± 1	852 ± 1	889 ± 1	903 ± 1	781 ± 1	849 ± 1	1584 ± 1	886 ± 1

(*****) Abaixo do limite de detecção do GVAAS

A Figura 4.9 apresenta o gráfico da variação sazonal das concentrações de mercúrio total nos sedimentos, cujos resultados mostram um aumento da concentração do mercúrio no sedimento do rio no período em que este encontra-se seco (julho/1997), esta tendência se acentua a medida que se aproxima do reservatório. Entretanto no início do período chuvoso (dezembro/1997), observa-se uma nítida diminuição da concentração de Hg no sedimento do rio e um leve aumento na concentração do sedimento na comporta do reservatório. Esta tendência acentua-se no período mais chuvoso (janeiro/1998), onde se observa um grande enriquecimento de mercúrio no sedimento de saída do reservatório, chegando a teores em torno de 1600 ng Kg^{-1} . Desta forma fica nítida a influência do Reservatório Anajé na mobilidade do mercúrio no ecossistema da bacia do Rio Gavião.

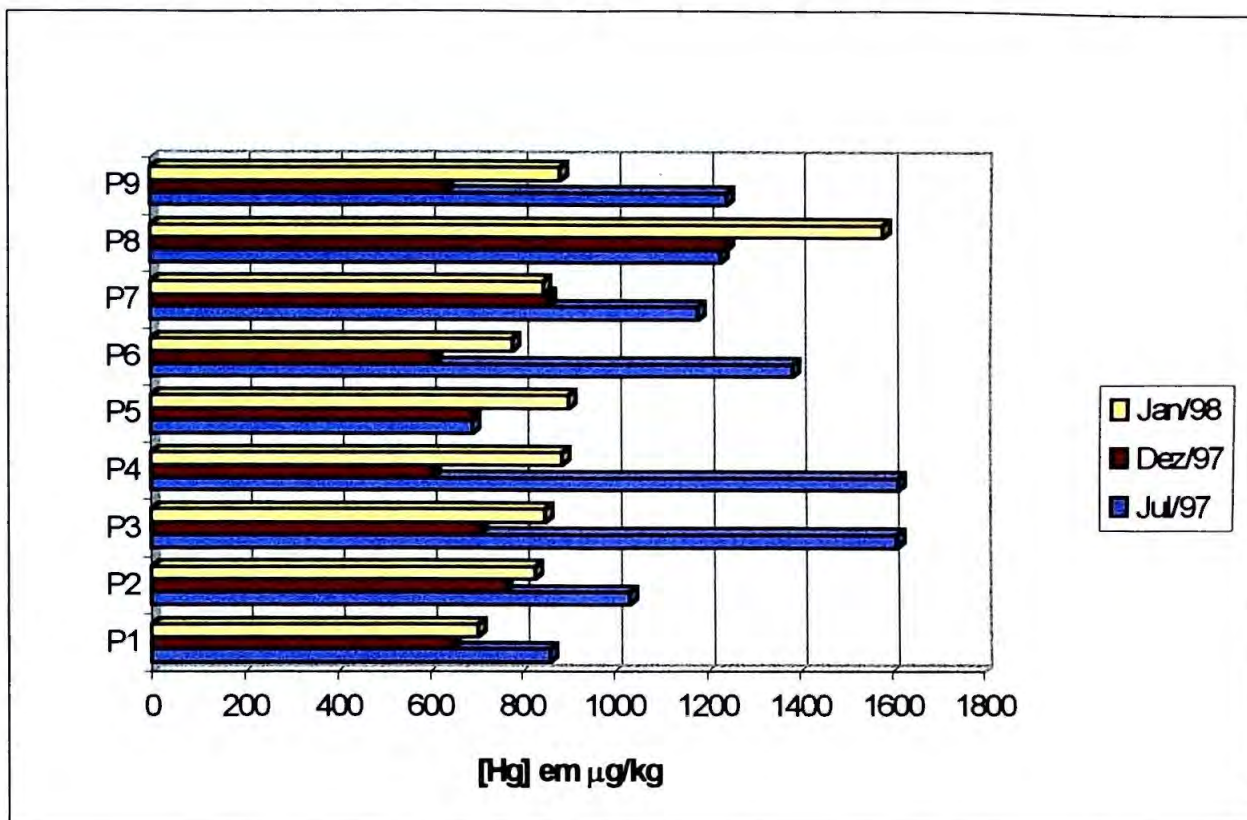


Figura 4.9. Gráfico concentrações de mercúrio total em função da variação sazonal no sistema Rio Gavião / Reservatório Anajé.

4.5. ESPECIAÇÃO DO MERCÚRIO.

A separação das espécies de mercúrio por HPLC, discutidas na seção 3.4.1 mostram que nas condições escolhidas ocorre uma boa separação das espécies metil - etil - fenil e mercúrio inorgânico. Porém, o cromatograma obtido desta separação(Figura 3.4.), mostra que após a eluição do etil mercúrio, tempo de retenção (3,7 a 3,8 minutos), a próxima espécie o fenil mercúrio, somente elui com um tempo de retenção de (9,0 a 9,1 minutos) criando-se assim um tempo morto de aproximadamente 5 minutos. Desta forma, como pode ser visto, o tempo necessário para separar as quatro espécies de mercúrio é de pelo menos 10 minutos (conforme Tabela 4.51 que resume os parâmetros cromatográficos principais), a frequência de amostragem fica reduzida em consequencia do grande tempo morto.

Tabela 4.51. Parâmetros cromatográficos (média de 10 separações ± desvio padrão) para separação das espécies de Hg, usando injeção convencional

Parâmetros	Hg ²⁺	MeHg ²⁺	EtHg ²⁺	PhHg ²⁺
Tempo de Retenção	1,804 ± 0,001	2,274 ± 0,001	3,80 ± 0,02	9,038 ± 0,005
Resolução		2,6 ± 0,3	4,6 ± 0,4	10 ± 1

Pode-se concluir que o tempo morto existente entre o etil-mercúrio e o fenil-mercúrio poderia ser utilizado para aumentar a velocidade analítica, realizando a injeção de uma nova amostra após a eluição das três primeiras espécies: mercúrio inorgânico, metil-mercúrio e etil-mercúrio provenientes da primeira injeção, de tal modo que poderia introduzir os primeiros três picos do segundo cromatograma antes da eluição do fenil-mercúrio da primeira injeção.

4.5.1 Efeito da injeção simultânea na separação das espécies de mercúrio.

Os ensaios preliminares foram realizados injetando consecutivamente a cada 3,7 minutos uma nova amostra. Esta estratégia conferiu uma boa separação das quatro espécies de mercúrio. Porém, após várias injeções a eficiência da coluna foi reduzida e, em consequência, o tempo de retenção do fenil mercúrio também foi reduzido de 9,0 minutos para 7,4 minutos e o tempo de injeção passou de 3,7 minutos para 3,5 minutos.

A Figura 3.5 mostra uma série de cromatogramas proveniente de injeções sucessivas de uma solução padrão que contém 25 mg L⁻¹ de cada espécie de Hg, como pode ser visto a freqüência da amostragem foi claramente aumentada, provocando uma pequena redução da resolução cromatográfica.

Os dados apresentados na Tabela 4.52, resumem os valores dos tempos de retenção encontrados para cada uma das 12 injeções sucessivas, sendo essas injeção realizadas de maneira simultâneas com uma freqüência de 3,5 minutos. Comparando esses dados com os da Tabela 4.51, pode ser visto que os parâmetros cromatográficos continuam sendo muito bons no processo de injeção simultânea, apenas a resolução do fenil mercúrio foi reduzida de 10 na injeção convencional para 1,7 na injeção múltipla.

A Tabela 4.53 apresenta o resumo dos parâmetros experimentais a partir de trabalhos realizados utilizando os processos de injeção clássica e de injeção simultânea, envolvendo frequência de amostragem e o desperdício de reagentes devido ao consumo excessivo. Pode-se concluir que o processo de injeção simultânea provocou uma grande redução do tempo de análise e produziu uma redução de 50% no desperdício dos reagentes utilizados, por esse motivo, a injeção simultânea é uma operação analítica menos danosa ao ambiente quando comparada com à injeção clássica.

Tabela 4.52. Parâmetros cromatográficos da separação das quatro espécie de Hg a partir de 12 injeções sucessivas a cada 3,5 minutos de uma solução padrão contendo 25 mg L⁻¹ de cada espécie.

Injeção	Hg ²⁺		MeHg ⁺		EtHg ⁺		PhHg ⁺	
	tr	R	tr	R	tr	R	tr	R
1 ^a	1,705		2,304	2,96	3,338	3,10	7,419	1,08
2 ^a	1,716	7,01	2,310	2,94	3,338	3,14	7,411	0,93
3 ^a	1,705	3,23	2,297	2,78	3,334	3,05	7,422	1,26
4 ^a	1,705	3,30	2,296	2,89	3,332	3,05	7,422	1,58
5 ^a	1,705	2,76	2,299	2,88	3,335	3,07	7,426	1,27
6 ^a	1,704	2,69	2,294	2,93	3,319	3,05	7,412	1,13
7 ^a	1,705	3,17	2,298	2,59	3,340	2,89	7,420	1,05
8 ^a	1,702	3,03	2,281	2,78	3,318	2,83	7,405	1,19
9 ^a	1,706	2,83	2,293	2,93	3,325	3,70	7,431	4,92
10 ^a	1,703		2,272	2,88	3,316	3,07	7,433	1,44
11 ^a	1,703	6,26	2,276	2,79	3,327	3,13	7,434	1,04
12 ^a	1,704	2,92	2,279	2,05	3,335	2,59	7,449	3,88
Média	1,705	3,7	2,29	2,8	3,330	3,10	7,42	1,7
SD	0,003	0,2	0,01	0,2	0,008	0,2	0,01	0,2

Nota: Os tempos de retenção (tr) foram corrigidos considerando o tempo de injeção de cada cromatograma. As resoluções (R) foram calculados a partir dos picos sucessivos de cada série: SD desvio padrão de 12 resultados.

Tabela 4.53. Comparação dos parâmetros experimentais na separação das quatro espécies de Hg utilizando as injeções convencional e simultânea

Parâmetros	Injeção convencional	Injeção simultânea
Dejeto gerado em 100 análises	960 mL	530 mL
Reagentes consumidos em 100 análises	NH ₄ Ac -----4,440g 2- mercaptoetanol -----48 µL nbutanol-----28,80 mL	NH ₄ Ac -----2,450g 2- mercaptoetanol -----27 µL nbutanol-----15,90 mL
Freqüência de amostragem	6 h ⁻¹	11 h ⁻¹

4.6 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO METIL MERCÚRIO E MERCÚRIO INORGÂNICO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

No processo de pré-concentração de metil mercúrio e mercúrio inorgânico em amostras de água discutido na seção 3.4.2 foram realizados estudos preliminares em diferentes soluções de diferentes concentrações contendo Hg²⁺ e MeHg⁺ visando testar a eficiência de retenção da coluna. Os resultados apresentados na Tabela 4.54, mostram que praticamente toda a massa das espécies de mercúrio que foi passada pela coluna ficou retida, tanto para o mercúrio inorgânico com para o metil mercúrio.

Tabela 4.54. Capacidade de retenção na preconcentração de 300 mL de soluções contendo Hg^{2+} e $MeHg^+$ com concentrações de (20 ng mL^{-1} , 50 ng mL^{-1} e 5 ng mL^{-1}), utilizando –se 5 mL de $HCl\ 1\text{ mol L}^{-1}$ como eluente.

Amostras	Concentração Inicial	Concentração final	Coefficiente de preconcentração	Taxa de recuperação
Amostra 1	20 ng mL^{-1}	$1213,8\text{ ng mL}^{-1}$	60 vezes	101,1%
Amostra 2	50 ng mL^{-1}	$2989,7\text{ ng mL}^{-1}$	60 vezes	99,66%
Amostra 3	5 ng mL^{-1}	$302,4\text{ ng mL}^{-1}$	60 vezes	100,8%

No estudo da eluição seletiva com 5 diferentes eluentes (MeOH puro, HCl 1M, HCl 1M + MeOH (1:1), n-butanol puro e n-butanol + H₂O (1:1)), o eluente n – butanol puro apresentou, melhores resultados quando se busca a combinação de uma boa recuperação com a preservação das espécies.

A Tabela.4.55., mostra que os melhores resultados de recuperação são apresentados pelos eluentes HCl 1 mol L⁻¹ (95% de recuperação) e n-butanol puro (101% de recuperação). Entretanto para especificação do mercúrio, o n-butanol é o eluente mais adequado devido ao fato deste preservar quase que totalmente as duas espécies Hg^{2+} e $MeHg^+$, o que não acontece com a solução HCl 1 mol L⁻¹ que mesmo apresentando uma boa recuperação, no processo de eluição decompõe quase todo o $MeHg^+$, preservando apenas 18% da forma desta espécie. Como esses estudos foram realizados em HPLC com detecção UV, a concentração final do eluído foi em torno de $20\ \mu\text{g mL}^{-1}$.

Tabela 4.55: Resultados da taxa de recuperação de Hg^{2+} e $MeHg^+$ para diferentes eluentes usando HPLC com detecção ultravioleta.

Eluente	Recuperação (%)	
	Hg^{2+}	$MeHg^+$
Metanol puro	0%	0%
HCl 1 mol L ⁻¹	100%	18%
HCl 1 mol L ⁻¹ + metanol (1:1)	0%	0%
<i>n</i> -butanol puro	98%	104%
<i>n</i> -butanol + H ₂ O (1:1)	0%	74%

As Tabelas 4.56 e 4.57, mostram os resultados dos estudos realizados com o sistema HPLC acoplado ao ICP-MS, onde foi possível trabalhar com níveis de concentrações bem menores no estudo eluição seletiva das espécies Hg^{2+} e $MeHg^+$, nesse nível de concentração o *n*-butanol apresentou uma eficiência média de 100% para $MeHg^+$ e de 89,69% para o Hg^{2+} . No teste de recuperação realizado em amostras de água mineral, observou-se uma recuperação de 76,52% para o Hg^{2+} e 95,51% para o $MeHg^+$, como mostra a Tabela 4,58.

Tabela 4.56 Eficiência de eluição do n-butanol de uma solução de 20 ng mL⁻¹ de Hg²⁺ eluída com 5 mL do solvente

Replicatas	Coefficiente de preconcentração	Concentração final (eluído)	Taxa de recuperação
1	100 vezes	1848 ng mL ⁻¹	92,43%
2	100 vezes	1783 ng mL ⁻¹	89,15%
3	100 vezes	1750 ng mL ⁻¹	87,51%
Média	---	1794 ± 40 ng mL ⁻¹	89% ± 2

Tabela 4.57 Eficiência de eluição do n-butanol de uma solução de 25 ng mL⁻¹ de MeHg⁺ eluída com 5 mL do solvente.

Replicatas	Coefficiente de preconcentração	Concentração final (eluído)	Porcentagem de recuperação
1	100 vezes	2560 ng mL ⁻¹	102,4%
2	100 vezes	2519 ng mL ⁻¹	100,7%
3	100 vezes	2543 ng mL ⁻¹	101,7%
Média	---	2540 ± 16 ng mL ⁻¹	101,6% ± 0.7

Tabela 4.58. Concentração média em ng mL⁻¹ de 3 amostras de água mineral e teste de recuperação para o sistema HPLC/ICP-MS

Amostras	Concentração		Recuperação	
	Hg ²⁺	MeHg ⁺	Hg ²⁺	MeHg ⁺
Água mineral	0,59 ± 0.06	0,30 ± 0.07	76,52%	95,51%

4.7 EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO.

Os testes de recuperação realizados durante o procedimento de extração das espécies Hg²⁺, MeHg⁺, EtHg⁺ e PhHg⁺ no sedimento, cuja discussão encontra – se na seção 3.4.3, mostraram uma excelente recuperação das três espécies orgânicas: MeHg⁺, EtHg⁺ e PhHg⁺, Tabelas 4.60, 4.61 e 4.62. Entretanto nessas condições, somente o mercúrio inorgânico (Hg²⁺), não foi extraído com o mesmo êxito, conforme mostra a Tabela 4.59.

Tabela 4.59. Recuperação de Hg²⁺, em amostras de sedimento dos pontos (P2, P3, P4 e P5) dopadas com uma solução que contém um coquetel composto de Hg²⁺, MeHg⁺, EtHg⁺ e PhHg⁺ para posterior extração com n-butanol e detecção no sistema HPLC/ICP-MS.

Amostra	Hg ²⁺ adicionado (ng g ⁻¹)	Hg ²⁺ recuperado (ng g ⁻¹)	Taxa de recuperação (%)
P2	300	80,0	26
P3	600	100	16
P4	450	12	26
P5	450	90	20
Média			22 ± 4

Tabela 4.60. Recuperação de MeHg⁺, em amostras de sedimento dos pontos (P2, P3, P4 e P5) dopadas com uma solução que contém um coquetel composto de Hg²⁺, MeHg⁺, EtHg⁺ e PhHg⁺ para posterior extração com n-butanol e detecção no sistema HPLC/ICP-MS.

Amostra	MeHg ⁺ adicionado (ng g ⁻¹)	MeHg ⁺ recuperado (ng g ⁻¹)	Taxa de recuperação (%)
P2	300	320	106
P3	600	560	93
P4	450	440	97
P5	450	420	91
Média			97 ± 6

Tabela 4.61. Recuperação de EtHg⁺, em amostras de sedimento dos pontos (P2, P3, P4 e P5) dopadas com uma solução que contém um coquetel composto de Hg²⁺, MeHg⁺, EtHg⁺ e PhHg⁺ para posterior extração com n-butanol e detecção no sistema HPLC/ICP-MS.

Amostra	EtHg ⁺ adicionado (ng g ⁻¹)	EtHg ⁺ recuperado (ng g ⁻¹)	Taxa de recuperação (%)
P2	300	250	83
P3	600	600	100
P4	450	460	102
P5	450	450	100
Média			96 ± 8

*Tabela 4.62. Recuperação de PhHg⁺, em amostras de sedimento dos pontos (P2, P3, P4 e P5) dopadas com uma solução que contém um coquetel composto de Hg²⁺, MeHg⁺, EtHg⁺ e PhHg⁺ para posterior extração com *n*-butanol e detecção no sistema HPLC/ICP-MS.*

Amostra	PhHg ⁺ adicionado (ng g ⁻¹)	PhHg ⁺ recuperado (ng g ⁻¹)	Taxa de recuperação (%)
P2	300	300	100
P3	600	580	96
P4	450	420	93
P5	450	450	100
Média			97 ± 3

Os resultados das análises das espécies de mercúrio apresentados na tabela 4.63 mostram características bem similares entre os sedimentos do leito do Rio Gavião e da Represa Tremedal, porém bem distintas quando comparados com os sedimentos da Represa Anajé. Os baixos teores das espécies orgânicas de mercúrio encontrados nos pontos P1, P2, P3 e P4 do Rio Gavião, provavelmente se deve ao fato da característica intermitente desse rio que dificulta a alquilação biológica do mercúrio no período em que esse encontra-se seco. Os elevados teores das espécies orgânicas de mercúrio no sedimento do Reservatório Anajé especialmente nos pontos P6 e P4 estão nitidamente correlacionados com os teores de carbono total encontrados nesses pontos, como mostra a figura 4.7. A origem do PhHg encontrado no reservatório Anajé, provavelmente é devido a atividades agrícolas existentes em todo o contorno da represa.

Tabela 4.63. Concentração média de MeHg⁺, EtHg⁺ e PhHg⁺ em amostras de sedimento ± desvio padrão, em ng g⁻¹, provenientes da extração com n-butanol e detecção no sistema HPLC/ICP-MS.

Pontos	Hg total	Hg Inorgânico	MeHg	EtHg	PhHg
P1	860 ± 1	860 ± 1	*****	*****	*****
P2	1033 ± 1	1019 ± 1	12,07 ± 0,3	*****	*****
P3	1612 ± 1	1598 ± 1	13,67 ± 0,4	*****	*****
P4	1615 ± 1	1615 ± 1	*****	*****	*****
P5	693 ± 1	507 ± 1	160 ± 1	25,2 ± 0,3	*****
P6	1387 ± 1	708 ± 1	366 ± 1	231 ± 1	81,5 ± 0,3
P7	1181 ± 1	1144 ± 1	25,2 ± 0,5	12,1 ± 0,4	*****
P8	1232 ± 1	764 ± 1	261 ± 1	209 ± 1	25,2 ± 0,4
P9	1244 ± 1	1244 ± 1	*****	*****	*****

Nota: Hg(inorgânico) é a diferença entre o Hg(total) e o Hg(orgânico)

5. CONCLUSÕES

5.0 CONCLUSÕES

- ✓ A concentração do sódio nas águas sofre influência, somente do fator diluição, sendo por isso adequada como referência dos processos aos quais as outras espécies químicas estão submetidas nos reservatórios hídricos superficiais.

- ✓ As sucessões de estações chuvosas e secas correspondem para as águas dos reservatórios, na alternância de diluição e concentração dos elementos Na, K, Ca e Mg. Porém é importante ressaltar que os primeiros escoamentos da época chuvosa, apresentam - se geralmente mais concentrados por dissolver as espécies químicas acumuladas nos solos durante a época seca. Nos períodos de inundações observam-se anomalias nas concentrações das espécies químicas dissolvidas no Reservatório Anajé: os alto teores de Na, K, Ca e Mg observados na Represa Anajé logo depois de ter ocorrido grandes enchentes, podem ser atribuídos ao fato de ter ocorrido sangrias nos pequenos reservatórios salinizados existentes em toda área drenada, provocada pelos altos índices pluviométricos ocorridos na região naqueles períodos.

- ✓ O fenômeno da evapoconcentração dos elementos Na, K, Ca e Mg, fica evidente partir dos resultados obtidos das amostras coletadas nos pontos de amostragem P1, P2, P3, P4,(no leito do Rio Gavião) e P5, P6 e P7(no corpo do Reservatório Anajé). Observa - se que a concentração dos elementos na nascente do Rio Gavião é praticamente nula, porém os valores vão aumentando à medida que se aproxima da Represa Anajé, onde o tempo de retenção hidráulica também provoca seu aumento na mesma proporção.

- ✓ As relações entre sazonalidade, pH e concentração das espécies químicas, de forma geral, demonstra a influencia do valor do pH nas concentrações de Ca e Mg, nas águas dos reservatórios, principalmente quando as concentrações estão próximas dos limites de saturação.

- ✓ O cádmio e o chumbo são potencialmente afetados pela adsorção nos óxidos e hidróxidos de ferro e de manganês, o Cd é potencialmente afetado pela adsorção na calcita (CaCO_3), esta adsorção é pH dependente, no sistema em estudo esta hipótese pode ser conferida através dos níveis relativamente altos de correlação entre Cd e Ca no sedimento.

- ✓ A contribuição do S na remoção de Mg, Ca, Zn e Sr para o sedimento fica evidente quando se observam os elevados coeficientes de correlação que esses elementos apresentam com o enxofre no sistema Rio Gavião / Reservatório Anajé. Assim, a remoção de Mg, Ca, Zn ou Sr da coluna de água para sedimento não deve ser atribuída apenas a formação dos seus respectivos carbonatos, mas por um outro componente que é a formação de combinações insolúveis desses elementos com o enxofre e derivados.

- ✓ As elevadas concentrações de metais no sedimento do ponto de coleta P4 podem ser atribuídas à influência de sua localização, esse ponto está localizado exatamente na zona de encontro das águas do Rio Gavião de menor salinidade com as águas do Reservatório Anajé de maior salinidade. Os íons metálicos adsorvidos nas suspensões estáveis da água Rio Gavião são floculados ao encontrar uma água de maior salinidade como a do Reservatório de Anajé, são arrastados para os sedimentos de fundo, todos os metais presentes na suspensão do rio.

- ✓ As maiores concentrações de Ca, Mg, Mn, Cd, Pb, Sr e Zn no sedimento dos pontos P6 e P8, podem ser atribuídas à influência da matéria orgânica. A matéria orgânica geralmente interage com metais traços, provavelmente pela formação de complexos estáveis podendo conduzir a um aumento inesperado dos níveis de concentrações de metais em um corpo de água. A adsorção pela matéria orgânica sólida acompanhada da sedimentação, remove os metais da coluna d'água para o sedimento de fundo de um reservatório.

- ✓ As concentrações de mercúrio total nos sedimentos do Rio Gavião sofrem um nítido aumento no período em que este encontra-se seco, no período de junho a outubro. Esta tendência se acentua a medida que se aproxima do reservatório. Entretanto no início do período chuvoso (dezembro), observa-se uma nítida diminuição da concentração de Hg no sedimento do rio e um leve aumento na concentração do sedimento na comporta do reservatório (P8). Esta tendência acentua-se no período mais chuvoso (dezembro a março), onde se observa um grande enriquecimento de mercúrio no sedimento de saída do reservatório. Desta forma fica nítida a influência do Reservatório Anajé na mobilidade do mercúrio no ecossistema da bacia do Rio Gavião.

- ✓ A estratégia da injeção simultânea em um sistema de cromatografia líquida de alto desempenho HPLC, proposta para a especiação do mercúrio orgânico e inorgânico permitiu uma grande redução do tempo de análise e produziu também uma redução de 50% no consumo dos reagentes utilizados, por esse motivo, a injeção simultânea pode ser uma alternativa de operação analítica menos danosa ao ambiente quando comparada com a injeção clássica.

- ✓ Os resultados da especiação do mercúrio nas amostras de sedimento, mostraram que a espécie predominante no sedimento do Rio Gavião é o mercúrio inorgânico. Isso se deve provavelmente à característica intermitente do rio que, em períodos de seca dificulta a alquilação biológica do mercúrio. No Reservatório Anajé as espécies orgânicas de mercúrio estão presentes em todos os pontos de coleta, principalmente nos locais mais ricos em matéria orgânica (P6 e P8) onde são encontradas todas as espécies, inclusive o fenil mercúrio que provavelmente é oriunda de atividades agrícolas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.0 REFERÊNCIAS

1. Santos, J. S. dos *Avaliação de Parâmetros indicativos de Salinização em Reservatórios Hídricos do Sudoeste da Bahia*, São Paulo, Instituto de Química USP, 1997. Dissertação de Mestrado.
2. Branco, S. M., Porto, R. L. L., Cleary, R. W., Coimbra, R. M., Eiger, S., Luca, S. J., Nogueira, V. P. Q., e Porto, M. F. A., *Hidrologia Ambiental* São Paulo, Edusp, 1991. p165 – 208.
3. Centro de Estatística e Informações (Bahia). *Açudes Públicos da Bahia; Disponibilidade hídrica em Resevatórios de Grande e Médio Porte*, Salvador, CEI, 1984.
4. Perona , E; Bonilla, I and Mateo, P., 1999. *Sci. Total Environ.* **241**, 75 – 90pp.
5. Raiswell, R. W., Brimblecombe, P., Dent, D. L. and Liss, P.S.; *Environmental Chemistry*, Ediciones Omega, Barcelona, 1983, 208pp.
6. Drever. J. I. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, New Jersey, Prentice Hall, third edition, 1997, 436p.
7. Fenzz. N. - *Introdução À Hidrogeoquímica*, Belém, 1986. 189p.
8. Robbins, C. W. and Meyer. W.S., 1990 , *J.Sail-Res.*, **28**(6) : 1001-1011.
9. Chorom, M. and Rengasamy, P. 1997, *Australian Journal of Soil Research*, **35**(1): 149 – 161.
10. Lebron, I., Suarez, D. L., Amrhein, C., and Strong, J. E. 1993, *Clays and Clays Minerals*, **41** (3): 380 – 388.
11. Rodrigues, A. R. , Soto, M. C. G., Hernandez, L. A. H., Mendonza, C. C. J., Gonzalez, M. J. O., Padron, P. A. P., Cabrera., J. M. T. and Chavez, G. E. V., 1993, *Land Degradation and Rehabilitation*, **4**(1): 11 – 20.
12. Audry, P. e Suassuna, J., *A Salinidade das Águas Disponíveis para a Pequena Irrigação no Sertão Nordestina*, Recife, CNPQ, 1995.
13. Lavee, H., Imeson, A. C. and Sarah, P. , 1998, *Land Degradation & Development*, **9**(5): 407 – 422.
14. Skagerbal, G.V., Walker, W.R, Bennett, R.S., Ayars, J.E. and Taylor, J. H., *Evaluations of Drainage for Salinity Control in Grand Valley*, EPA document **660**(2): 74 - 84, agosto de 1974

-
15. Revil, A., Pezard, P. A. and Glover P. W. J., 1999, *Journal of Geophysical Research – Solid Earth*, **104**(B9): 20021 – 20031.
 16. Rankana, K.F. and Sahama. C.T., *Geochemistry*, Chicago 1960. 912p.
 17. Manahan, S. E., *Environmental Chemistry*, 1991, Fifth Edition, 33p – 37.
 18. Dreybrodt, W., Lauckner, J., Zaihua, L. I. U., Svensson, U. and Buhmann. D., 1996, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(18): 3375 – 3381.
 19. Stumm, W and Morgan, J. J. , *Aquatic Chemistry an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. New York, Wiley & Interscience, 1979. 429p.
 20. Garrels, R.M., Magkenzit., F. T. and Hunt. C, *Chemical Cycles on the Global Environment*, Los Angeles, Kaufmann, 1977.
 21. Berner, E. K., and Berner R. A. *The Global Water Cycle*, New Jersey, Prentice - Hall, 1987.
 22. Forstner, U., *Interactions between Sediments in Freshwater*, Ed. Goltermen, H.L., The Hague, 1977.
 23. Boiley, R. A. , Clark, H. M. , Ferris, J. P., Krause S. and Strang, R. L., *Chemistry of the Environment* New York, 1978 383p – 384.
 24. Phyllis, E. B. and James, E. G. *Chemistry, an Environmental Perspective*. New Jersey, Prentice - Hall, 1994. 356p - 377.
 25. Van Loon, J.C. *Chemical Analysis of Inorganic Constituents of Water*, Boca Raton, CRC, 1985. 247p.
 26. Dreybrodt, W., Eisenlohr, L., Madry, B. and Ringer, S. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **61**(18): 3897 – 3904.
 27. Gonzales, B. F. *Introduccion a la Geoquimica - The General Secretariat of the Organization of American States*, Washington, DC 1972.
 28. Suarez, D. L. and Simunek, J., 1997, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**: 1633 – 1646.
 29. Matthess, G., *Die Beschaffenheit des Grundwassers - Lenhrbuch der Hydrogeologie*, Berlin, 1973.
 30. Barker, P., Fontes, J. C., Gasse, F. and Druart, J. C. 1994, *Limnology and Oceanography*, **39**(1): 99 – 110.

-
31. Lamsal, K., Guna, N. P., and Saeed, M. 1999, *Agricultural Water Management*, **41**(1): 57 – 70.
 32. Morel, F. M. M. and Hering, J. G., *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, New York, John Wiley, 1993. 588p.
 33. Pankow, J. F. - *Aquatic Chemistry Concepts*, 280p, 1991.
 34. Derome, J. , and Nieminen, T. , 1998, *Environmental Pollution*, **103**(2): 219 – 228.
 35. Vancappellen, P., Charlet, L., Stumm, W. and Wersin, P., 1993, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **57**(15): 3505 – 3518.
 36. Jorg, G., Martin, F., and Maria, D., 1998, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**: 47 – 53.
 37. Carmen, E. M., and Murray, B. M., 1998, *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 743 – 748.
 38. Suzane, B. B., 1996, *The Science of the Total Environment*, **179**: 27 – 46.
 39. Steven, O. H., and Johnnie, N. M., 1996, *Environ. Sci. Technol.*, **30**: 129 – 135.
 40. Jenne, E. A., *Trace Element Sorption by Sediments and Soils – Sites and Processes*, Eds. Chappel and K. Petersen, Symposium on Molybdenum in the Environment, Vol. 2: 425 – 553, New York, 1977.
 41. Suarez, D. L., and Langmuir, D., 1976, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**: 589 – 598.
 42. Craig, P. J., *Metal Cycles and Biological Methylation*, New York, Springer – Verlag, 1980.
 43. Vernet, J. P. *Environmental Contamination*, New York, Elsevier, 1993.
 44. Lindqvist, O., 1986, *Waste Manage Res.* **4**(35).
 45. Matheson, D. H., *The Biochemistry of Mercury in the Environment*, Amsterdam, Elsevier / North Holland Biomedical Press, 1979, p 113.
 46. Glass, G. E., Sorensen, J. A., Schmidt, K. M., and Rapp, Jr. G. R., 1990, *Environ Sci. Technol*, **24**: 1059.
 47. Hurely, J. P., Benoit, J. M., Babiaz, C. L., Shafer, M. M., Andren, A. W., Sullovam, J. R., Hammond, R., and Webb, D. A., 1995, *Environ Sci. Technol*, **29**: 1867.
 48. Steven, J. B., Michael, L. M., and Johson, K. D., 1998, , *Environ Sci. Technol*, **32**: 456 – 462.

-
49. Hickey, C. W., Roper, D. S., and Buckland, S. J., 1995, *The Science of the Total Environment*, **175**: 163 – 177.
 50. Queiroz, I. R., *Determinação de Metilmercúrio em Peixes de Região de Garimpo*, São Paulo, Instituto de Química USP, 1995. Dissertação de Mestrado.
 51. Wolfgang, C. P., Luiz, D. L., Olaf, M., Cristina, M. M. S., Ene, G. S., and Wanderley R. C., 1989, *The Science of the Total Environment*, 233 – 240.
 52. Claudia, G., Monika, H., Freddy, C. A., and José, A. C. B., 1997, *Analytica Chimica Acta*, **350**: 273 – 285.
 53. Sten, E. D., 1996, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **26**: 1.
 54. Hempel, M., Chau, Y. K., Dutka, B. J., McInnis, R., Kwan, K. K., and Liu, D., 1995, *Analyst*, **120**: 721 – 724.
 55. Subhadra, A. V., Nanda, A. K., Behera, P. K., and Panda, B. B., 1991, *Environ, Pollut.*, **69**: 169.
 56. Mora, B., and Fàbregas, J., 1980, *Can. J. Microbiol.*, **26**: 930.
 57. Xu, H., Dutka, B. L., and Schurr, K., 1989, *Toxicol. Assess.*, **4**: 105.
 58. Fisher, R., Rapsomanikis, S. and Andreae, M. O., 1992, *Anal. Chem.*, **65**: 763.
 59. Rapsomanikis, S., and Craig, P. J., 1991, *Anal. Chim. Acta*, **248**: 563.
 60. Horval, M., Bloom, N. S., and Liang, L., 1993, *Anal. Chim. Acta*, **281**: 135.
 61. Hempel, M., Wilken, R. D., Miess, R., Hertwich, J., and Beyer, K., 1995, *Water, Air, Soil Pollut.*, **80**: 1089 – 1098.
 62. Jantzen, E. and Prange, A., 1995, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**: 28.
 63. Bettmer., M. , Bradter, W., Erber, D., Rienoing, D., and Camman, K., 1995, *Appl. Organomet. Chem.*, **9**: 541.
 64. Bulska, H., Emteborg, D. C., Baxter, W. F., Ellingsen, D., and Thomassen, Y., 1992, *Analyst*, **117**: 657.
 65. Aceto, M., Foglizzo, A. M., Mentasti, E., Sacchero, G., and Sarzannini, C., 1995, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **60**: 1.
 66. Falter, R., and Schuler, H. F., 1995, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**: 34.

-
67. Medina, I., Rubi, E., Mejuto, C. and Casais, C., 1993, *Analisis*, **21**: 215
 68. Bettmer, J., Cammann, K., Robecke, M., and Cela, R., 1993, *J. Chromatogr.*, **654**: 177.
 69. Bloxham, M. J., Gachanja, A., Hill, S. J., and Worsfold, P. J., 1996, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **11**: 145.
 70. Huang, C. W., and Jiang, S. J., 1993, *J. Anal. Atom. Spectrometr.* **8**: 681.
 71. Gage, J. C., 1961, *Analyst*, **86**: 457.
 72. Westoo, G., 1968, *Acta Chem. Scand.*, **22**: 2277.
 73. Hight, S. C., and Corcoran, M. T., 1987, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **70**: 24
 74. Issac, R. P., Andrezej, W., and Ryszard, L., 1998, *Anal. Chem.*, **70**: 4063 – 4069.
 75. Joanna, S., Michiel, C., Vicent, O. S., Freddy, C. A., and Ryszard, L., 1996, *Analytica Chimica Acta*, **332**: 225 – 232.
 76. Paré, J. R. J., Bélanger, J. M. R., and Stafford, S. S., 1994, *Trends Anal. Chem.*, **13**: 176.
 77. Kingston, H. M. and Jassie, M. L. B. *Introduction to Microwave Sample Preparation*, Eds. American Chemical Society: Washington, DC, 1988.
 78. Ganzler, K., Salgo, A., and Valko K. , 1986, *J. Chromatogr.*, **371**: 299 – 306.
 79. Vazquez, M. J., Carro, A. M., Lorenzo, R. A., and Cela, R., 1997, *Anal. Chem.*, **69**: 221 – 225.
 80. Lopes, A., Joung, V., and Becker, R., 1994, *Anal. Chem.*, **66**: 1097 – 1106.
 81. Zltorzynski, A., 1995, *Crit. Ver. Anal. Chem.*, **25**: 43 – 76.
 82. Puk, R., and Weber, J. H., 1994, *Anal. Chim. Acta.*, **292**: 175 – 183.
 83. Tseng, C. M., Diego, A., Martin, F. M. , Amouroux, D., and Donard, O. F. X. , 1997, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 629 – 635.
 84. Tseng, C. M., Diego, A., Martin, F. M. , Amouroux, D., and Donard, O. F. X. , 1997, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 743 – 750.
 85. Issac, R. P., Andrezej, W., and Ryszard, L., 1998, *Journal of Chromatography A.*, **795**: 359 – 370.

-
86. Yin, X., Frech, W., Hoffmann, E., Lüdke, Ch. And Skile, J., 1998, *Fresenius J. Anal Chem.*, **361**, 761- 766.
 87. He, B., and Jiang, G., 1999, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365**: 615 – 618.
 88. Lian, L., Nicolas, S. B. and Milena, H. 1994, *Clin. Chem.*, **40/4**: 602 - 607.
 89. Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água da Cetesb, São Paulo, Cetesb, 1987. 150p.
 90. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, New York, Apha, 1985, 16ed.
 91. Smith, H. , 1963, *Anal. Chem.*, **35**: 635
 92. Ishuda, K., Kawamura, S., and Izawa, M., 1970, *Ana. Chim. Acta.*, **50**: 505.
 93. Livingston, H. D., Smith, H., and Stojanovic, N., 1967, *Talanta*, **14**: 505.
 94. Chwastowska, J., and Kosiarska, E., 1988, *Talanta*, **35**: 439.
 95. Jamshid, L. M., Mohammad, H. S., and Shabani, A. M. H. , 1998, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **13**: 305 – 308.
 96. Pedro, C. R., Amparo, G. T., José, M. C. P., and Enrique, R. C. , 1998, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **13**: 243 – 248.
 97. Sonja, A., Lili, V., and Elena, K., 1997, *Analyst*, **122**: 243 – 246.
 98. Kantipuly, C., Katragadda, S., Chow, A., and Gesser, H., 1990, *Talanta*, **37**: 491.
 99. Braun, T., 1983, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **314**: 652.
 100. Carritt, D. E., 1953, *Anal. Chem.*, **25**: 1927.
 101. Pierce, T. B. 1961, *Anal. Chim. Acta*, **24**: 146.
 102. Pierce, T. B., and Peck, P. F., 1962, *Anal. Chim. Acta*, **26**: 557
 103. Braun, T., and Farag, A. B., 1974, *Anal. Chim. Acta*, **69**: 85
 104. Howard, A. G., and Arbad-Zavar, M. H., 1979, *Talanta*, **26**: 895.
 105. Yano, T., Ide, S., Tobeta, Y., Kobayashi, H., and Ueno, K., 1976, *Talanta*, **23**: 457.

-
106. Joop, N., Carla, H. P. V., Adrianus H. V. D. A., and Wouter, V. D., 1991, *Analyst*, **116**:347 – 351.
 107. Susumu, N., Ralph, E. S., Scott, N. W., and Shier, S. B., 1988, *Analyst*, **113**: 159 – 163.
 108. Kingston, H. M., and Jassie, L. B., 1986, *Anal. Chem.*, **58**: 2534.
 109. Papp, C. S. E., and Fischer, L. B., 1987, *Analyst*, **112**: 337.
 110. Nieuwenhuize, J., and Poley, V. C. H., 1989, *At. Spectrosc.*, **10**: 148.
 111. Ralph, E. S., Scott, N. W., Brad, A. M., and Joseph, W. H. L., 1995, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **10**: 981 – 986.
 112. Burguera, M., Burguera, J. L., and Alarcón, O. M., 1986, *Anal. Chim. Acta.*, **179**: 351.
 113. Da la Guardia, M., Salvador, A., Burguera, J. L. and Burguera, M., 1988, *J. Flow Inj. Anal.*, **5**: 121.
 114. Tsalev, D. L., Sperling, M., and Welz, B., 1992, *Analyst*, **117**: 1729.
 115. Yabe, M. J. S. *Determinação de Metais Pesados em Águas Superficiais por ICP-AES Objetivando Caracterização e Recuperação de Bacias Hidrográficas*, São Paulo, Instituto de Química USP, 1995. Tese de Doutorado.
 116. Moore, G. L. *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, *Analytical Spectroscopy Library* New York, Elsevier, 1989. vol 3, 340p.
 117. Gennari, R. F. *Determinação de Metais em Material Particulado Pela Técnica de Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma de Argônio Induzido*, São Paulo, Instituto de Química USP, 1991. Dissertação de Mestrado
 118. Boumans, P. W. J. M. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*. New York, John Wiley, 1987. Part 2 Applications and Fundamentals. 486p.
 119. Korn, M. G. A. *Estudo do Comportamento de Alguns Íons Metálicos em Meio Aquoso-Orgânico em um Plasma de Argônio Induzido*. São Paulo, Instituto de Química USP, 1996. Tese de Doutorado.
 120. Garbarino, J. R. and Taylor, H. E. A Blington-type Nebulizer for Use in the Analysis of Natural Water Samples by Inductively Coupled Plasma Spectrometry. *App. Spectrosc.*, 1980. **34**: 393- 399.

-
121. Brit., S., Eiliv, S., *Trace elements in Natural Waters.*, ed. CRC pres, Boca Raton, 1995.
 122. Ni, Z.M., and Shan, X. Q., 1987, *Spectrochimica Acta*, **8**: 937 – 949.
 123. Sturgeon, R., 1992, *Analyst*, **117**: 233.
 124. Kingston, H. M., Barnes, I. L., Brady, T. J., Rains, T. C., and Champ, M. A., 1978, *Anal. Chem.*, **50**: 2064.
 125. Armannsson, H., 1979, *Anal. Chem. Acta*, **110**: 21
 126. Chau, Y. K., 1992, *Analyst*, **117**:571.
 127. Van Loon, J. C. and Barefoot, R. R., 1992, *Analyst*, **117**: 563.
 128. Huang, S. D., and Shid, K. Y., 1993, *Spectrochim. Acta Part B.*, **48**: 1451.
 129. Bernhard, W., Gerhard, S., and Jayateerth, R. M., 1992, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **7**: 1257 – 1271.
 130. Hoenig, M., Puskaric, E., Choisy, P., and Wartel, M., 1991, *Analisis*, **19**: 285.
 131. Pilar, B. B., Jorge, M. P., Antonio, M. P., and Adela, B. B., 1998, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **13**: 777 – 786.
 132. Bjornstad, S. B., Lindstrom, H. E., Breivik, N. S., Rambaek, E., Englund, J. P., Meyer, K. F., Hovind, H., Paus, P. E., Enger, B., and Bjerkelun, E., 1985, *Anal. Chim. Acta*, **167**: 161.
 133. Kim, C. K., Morita, S., Seki, R., Takaku, Y., Ikeda, N., and Assinder, D. J., 1992, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **156**: 201.
 134. Chau, Y. K., 1992, *Analyst*, **117**: 571.
 135. Rodushkin, I and Ruth, T. , 1997, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **12**: 1181 – 1185.
 136. Maria, F., G., *Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP –MS)*. Editora CPG/CENA, Piracicaba, 1999, p.118.
 137. Evans, E. H., and Ebdon, L., 1989 , *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **4**: 299
 138. Branch, S., Ebdon, L., Ford, M., Foulkes, M., and O'Neill, P., 1991, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **6**: 151.
 139. Ebdon, L., Andrew, S. F., Paul, J. W., Helen, C., and Malcolm, B. 1993, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **8**: 691 – 695.

-
140. Wiederin, D. R., Smyczek, R. E., and Houk, R. S., 1991, *Anal. Chem.*, **63**: 1626.
141. Powell, M. J., Quan, E. S. K., and Boomer, D. W. , 1992, *Anal. Chem.*, **64**: 2253.
142. Agnes, W., Herve, G., Fabienne, M. Olivier, F. X. D., and Peter, F., 1997, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **12**: 53 – 56.
143. Maksoud, H., Hidrologia e Possibilidades Hidroenergéticas da Bacia do Rio de contas, na Bahia, IBGE, Rio de Janeiro, 1964. 195p.
144. Superintendência de Recursos Hídricos do Estado da Bahia, *Boletim de Meteorologia e Hidrologia - Programa de Monitoramento de Clima, Tempo e Recursos Hídricos*, Climágua, Setembro / 99.
145. Joop, N., Carla, H. P. V. and Adrianus, H. van der A., 1991, *Analyst*, **116**: 347 – 351.
146. Clara, S. E. P., and Lynn, B. F., 1987, *Analyst*, **112**: 337 – 338.
147. Carbonel, V., Morales, A. R., Salvador, A., de la Guardia, M., Burguera, J. L., and Burguera, M., 1992, *J. Anal. Atom. Spectrometr.*, **7**: 1085 – 1089.
148. David E. K., and Janice, R. W., 1989, *Environ. Sci. Technol.*, **23**: 898 – 900.
149. David E. K., and Janice, R. W., 1992, *Environ. Sci. Technol.*, **1**: 173 – 178.
150. Friberg, L. and Vostal, J. *Mercury in the Environment*, CRC Press, Clevelan 1972.
151. De la Guardia, M., Cervera, M. L and Morales, A. R. *Speciation Studies by Atomic Spectroscopic*, J. Sneddon (PQ) *Advances in Atomic Spectroscopy* JAI Press, Stamford 1999
152. Wilken, R. D., 1992, *Fresenius J. Anal Chem.*, **342**, 795
153. Horvat, M., Liang, L., and Bloom, B., 1993, *Bloom Anal Chim Acta*, **282**, 153.
154. Emteborg, M., Hagdu, N., and Backer, D. C., 1994, *J. Anal. At. Spectrometry*, **9**, 297.
155. Cabo, E. R., Pastor, A., Cervera, M. L . and De la Guardia, M., *Determinación de Diferentes Especies de Mercurio Por HPLC-ICP-MS*, presented in the XI Reunión Científica de la Sociedad Española de Química Analítica, Valéncia, Septembe 1999.
156. de la Guárdia, M., dos Santos, J. S. and Pastor, A. , *A Multinjection Strategy For Mercury Speciation*, submetido a publicação.

-
157. Walter H. ,1982, *Analyst*, **107**: 1457 – 1461.
158. Wenche L. , 1982, *Analytica Chimica Acta*, **185**: 249 – 258.
159. Maximilian, H., Jurgen, K., and Eckard, J. , 2000, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **366**: 470 – 475.
160. Maximilian, H., Holger, H., and Rolf, D. W., 1992, *Analyst*, **117**: 669 – 672.
161. Chassaing, H., and Szpunar, J., 1998, *Analisis Magazine*, **26**: 6, M48 – M50.
162. Spiros, A. P., Edward, M. H., and Thomas, A. H., 1995, *Anal. Chem.*, **67**: 4530 – 4535.
163. Makarov, A., and Szpunar, 1998, *Analisis Magazine*, **26**: 6, M44 – M47.
164. dos Santos, J. S., Oliveira, E., e Massaro, S., 2000, *Química Nova da Sociedade Brasileira de Química*, **23**: 4, 453 - 456.
165. Marija J. N., *SPSS for Windows Professional Statistics*, Chicago, 1993.
166. Bevilacqua J. E., *Tese de Doutorado*, São Paulo Instituto de Química USP, 1996.