

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Mestrado em Química

Aparecida Maria Simões Mimura

**INVESTIGAÇÃO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE PREPARO DE AMOSTRAS
DE SEDIMENTOS DE RIO PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Juiz de Fora

2013

Aparecida Maria Simões Mimura

**INVESTIGAÇÃO DE DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE PREPARO DE AMOSTRAS
DE SEDIMENTOS DE RIO PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração Química Analítica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César José da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira

Juiz de Fora

2013

***“Confia no SENHOR de todo o teu coração,
e não te estribes no teu próprio entendimento.
Reconhece-o em todos os teus caminhos, e ele
endireitará as tuas veredas. Não sejas sábio a
teus próprios olhos; teme ao SENHOR e
aparta-te do mal.” (Provérbios 3: 5-7)***

*Dedico à minha mãe Maria, ao
meu filho Rafael e ao meu marido
Yassushi.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida.

A minha família, minha mãe Maria, meu marido Yassushi, meu filho Rafael e minha “irmã” Gumi, por todo o apoio recebido.

Ao professor Júlio pela orientação, paciência e ensinamentos recebidos.

Ao professor Marcone, por toda atenção e colaboração recebidas.

Aos professores Rafael e Renato pelas importantes sugestões durante a qualificação.

A professora Virginia Ciminelli (UFMG) pela colaboração em relação aos reagentes para o preparo das amostras.

Ao Alex Campos Divino (Laboratório de Estudos Estatísticos na Saúde – UFJF), pela construção do mapa de Igrejinha.

Aos colegas de laboratório, em especial, Mellina, Gilvânia, Ângela, Paola, Gustavo, Daniel, Marcos, Gláucio, Fausto, Raiane, Fernanda, Pâmella, Alessandra, Naira, Thaís e Yara, pelos bons momentos compartilhados.

A funcionária Isabel, pela boa vontade na prestação de serviços gerais para o laboratório.

À FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A determinação de elementos-traço em sedimentos tem recebido especial atenção no campo da ecologia e química ambiental. Tais espécies não são biodegradáveis e possuem a tendência de se acumular em organismos vivos e sedimentos, contaminando assim todo o ecossistema. Assim, os sedimentos podem atuar como um reservatório destas espécies e ser utilizados para investigar o histórico de poluição em certas áreas. Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo foi desenvolver e otimizar um método de extração assistida por ultrassom para a determinação de Cr, Cu, Zn, Cd e Pb em sedimentos por espectrometria de absorção atômica. Vários procedimentos de extração foram estudados. Para otimizar as condições do procedimento de extração foi utilizado um planejamento fatorial fracionário. As condições ótimas para a extração foram: 0,1 g de sedimento, 7,0 mL de HF concentrado, 3,0 mL de HCl concentrado, 3 h de sonicação e temperatura do banho de ultrassom igual a 60 ° C. Os resultados obtidos pela calibração externa e por adição de padrão foram concordantes a 95% de confiança para todos os analitos. As temperaturas de pirólise e atomização para as determinações de Cd e Pb por GF AAS foram estudadas. Na determinação de Pb foi utilizada a mistura de modificadores químicos (Pd e Mg). O método de extração proposto apresentou resultados adequados em relação à precisão (RSD < 10% com F AAS e < 20% com GF AAS). A exatidão foi confirmada através de estudos de adição e recuperação (com resultados de 89 a 107% de recuperação) e análise dos materiais de referência certificados *Buffalo River* e *Marine Sediment* (com recuperações na faixa de 74 a 106%). Comparado ao método oficial para a digestão de amostras de sedimentos, o tempo de preparo foi menor, favorecendo assim a frequência analítica, além do uso de menor volume de ácido, reduzindo os gastos e minimizando a geração de resíduos químicos. O método foi aplicado para a análise de amostras provenientes do Rio Doce e do Córrego Igrejinha. Foram encontrados resultados abaixo do máximo permitido pela legislação para as amostras do Rio Doce para todos os analitos, com exceção do Cr, que apresentou valores próximos ao nível máximo aceitável (90 mg kg⁻¹). Já para as amostras do Córrego Igrejinha, todos os valores encontrados foram elevados, indicando um forte impacto ambiental na região.

Palavras-chave: sedimento, metais, ultrassom, F AAS, GF AAS.

ABSTRACT

The determination of trace elements in sediments has been receiving special attention in the field of ecology and environmental chemistry. Such species are not biodegradable and have a tendency to accumulate in living organisms and sediments, thus contaminating the entire ecosystem. Thus, sediment may act as a reservoir of these species and can be used to investigate the history of pollution in certain areas. Within this context, the aim of this study was to develop and optimize a method of ultrasound-assisted extraction for the determination of Cr, Cu, Zn, Cd and Pb in sediments by atomic absorption spectrometry. Several extraction procedures were studied. To optimize the extraction conditions a fractional factorial design was used. The optimum conditions for extraction were: 0.1 g of sediment, 7.0 mL concentrated HF, 3.0 mL concentrated HCl, 3 h of sonication time and ultrasound bath temperature equal to 60 ° C. The results obtained by external calibration and standard additions were consistent at 95% confidence level for all analytes. The pyrolysis and atomization temperatures for the determination of Cd and Pb by GF AAS were studied. In the determination of Pb was used the chemical modifiers (Pd and Mg). The proposed extraction method showed adequate results in terms of precision (RSD < 10% with F AAS and < 20% with GF AAS). The accuracy was confirmed by spike tests (with recoveries between 89-107%) and by analyzing the certified reference materials Buffalo River and Marine Sediment (with recoveries in the range of 74 to 106%). Compared to the official method for the digestion of sediment samples, the preparation time was lower, thus favoring the analytical frequency, and the use of lower volume of acid, reducing costs and minimizing the generation of waste chemicals. The method was applied to the analysis of samples from the Rio Doce and Córrego Igrejinha. About the Rio Doce samples, the results were below those maximum permitted by legislation for all analytes, with the exception of Cr, which showed alarming values, very close to the maximum acceptable level (90 mg kg⁻¹). About the samples from Córrego Igrejinha, all values were high, indicating a strong environmental impact in the region.

Keywords: sediment, metals, ultrasound, F AAS, GF AAS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Bacias hidrográficas de Minas Gerais.	14
Figura 2: Mapa da bacia do Rio Doce com os pontos monitorados pelo IGAM.	16
Figura 3: Localização do Córrego Igrejinha e dos pontos de coletas.	17
Figura 4: “Mapeamento” do banho de ultrassom.	33
Figura 5: Gráfico de <i>scores</i> para os resultados do planejamento fatorial 2_v^{5-1}	45
Figura 6: Gráfico de <i>loadings</i> para os resultados do planejamento fatorial 2_v^{5-1}	46
Figura 7: Curva analítica obtida para Cr por F AAS.	51
Figura 8: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cr	51
Figura 9: Curva analítica obtida para Cu por F AAS.	52
Figura 10: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cu.	53
Figura 11: Curva analítica obtida para Zn por F AAS.	54
Figura 12: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Zn.	54
Figura 13: Curvas de pirólise e atomização para Cd $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$, em HNO_3 0,1% v/v.	58
Figura 14: Curvas de pirólise e atomização para Cd na matriz preparada com HF e HCl.	59
Figura 15: Curvas de pirólise e atomização para Pb $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, em HNO_3 0,1% v/v.	60
Figura 16: Curvas de pirólise e atomização para Pb na matriz preparada com HF e HCl.	61
Figura 17: Curva analítica obtida para Pb por GF AAS.	66
Figura 18: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Pb.	66

Figura 19: Curva analítica obtida para Cd por GF AAS.67

Figura 20: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cd.68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Elementos-traço em resíduos industriais.	2
Tabela 2: Identificação das amostras de sedimento do Rio Doce.	15
Tabela 3: Identificação das amostras de sedimento do Córrego Igrejinha.	17
Tabela 4: Níveis das variáveis estudados no planejamento fatorial.	24
Tabela 5: Montagem do planejamento fatorial fracionário do tipo 2_v^{5-1}	24
Tabela 6: Parâmetros para a determinação dos metais estudados por F AAS.	27
Tabela 7: Programa de aquecimento do forno para a determinação de Cd e Pb.	28
Tabela 8: Temperaturas estudadas para pirólise e atomização (°C).	29
Tabela 9: Resultados obtidos por F AAS após as extrações com os Métodos 2 e 3.	35
Tabela 10: Resultados obtidos por F AAS após as extrações com os Métodos 4, 5 e 6. Reagentes: HF e água régia (50% v/v).	36
Tabela 11: Resultados obtidos por F AAS após as extrações com os Métodos 8 e 9.	39
Tabela 12: Resultados obtidos com o planejamento fatorial por F AAS.	40
Tabela 13: Matriz de coeficientes X.	41
Tabela 14: Matriz y para cada analito. Concentração em mg kg^{-1} determinada por F AAS.	42
Tabela 15: Efeitos observados para as variáveis e suas interações. S = sim, N = não.	43
Tabela 16: Limite de detecção, limite de quantificação, concentração característica (n = 10) e valores máximos permitidos pela legislação.	48
Tabela 17: Valores de concentração característica c_0 , em mg L^{-1}	49

Tabela 18: Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo pelo método dos mínimos quadrados. n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável x ; $n = \sum n_i$ = número total de medidas; p = número de parâmetros do modelo. O índice i indica o nível da variável x ; o índice j refere-se às medidas repetidas da variável y em um dado nível de x . O segundo somatório das expressões para SQ_{res} , SQ_{ep} e SQ_t vai de $j = 1$ até $j = n_i$. Os outros somatórios vão de $i = 1$ até $i = m$. y_m é a média de todos os valores de y ; y_{im} é a média das determinações repetidas no nível i	50
Tabela 19: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cr.	50
Tabela 20: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cu.	52
Tabela 21: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Zn.	53
Tabela 22: Testes de normalidade (Shapiro - Wilk) e homoscedasticidade (Cochran).	55
Tabela 23: Resultados obtidos por F AAS com o Método 10. Concentração em mg kg^{-1}	56
Tabela 24: Resultados obtidos para as amostras de referência analisadas por F AAS.	56
Tabela 25: Resultados obtidos para Cd e Pb por GF AAS, em mg kg^{-1}	63
Tabela 26: Limite de detecção, limite de quantificação, massa característica ($n = 10$) e valores máximos permitidos pela legislação.	64
Tabela 27: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Pb.	65
Tabela 28: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cd.	67
Tabela 29: Resultados obtidos por GF AAS com o Método 10. Concentração em mg kg^{-1}	68
Tabela 30: Resultados obtidos para as amostras de referência analisadas por GF AAS.	69
Tabela 31: Resultados obtidos para as amostras de sedimento do Rio Doce.	70
Tabela 32: Resultados obtidos para as amostras do Córrego Igrejinha.	72

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Expressão usada para calcular a concentração dos analitos	18
Equação 2: Expressão usada para calcular o intervalo de confiança	18
Equação 3: Expressão usada para calcular o limite de detecção	25
Equação 4: Expressão usada para calcular o limite de quantificação.....	25
Equação 5: Expressão usada para calcular a recuperação dos analitos	26
Equação 6: Reação de HF com silicatos	33
Equação 7: Reação de remoção do ácido fluorosilícico.....	34
Equação 8: Expressão usada para calcular os efeitos das variáveis estudadas	42
Equação 9: Expressão usada para calcular o valor de F para verificar a regressão linear	50
Equação 10: Expressão usada para calcular o valor de F para verificar a falta de ajuste	50
Equação 11: Mecanismo de ação dos modificadores do grupo dos nitratos	62
Equação 12: Mecanismo de ação dos modificadores do grupo dos nitratos	62
Equação 13: Mecanismo de ação dos modificadores do grupo dos nitratos	62
Equação 14: Mecanismo de ação dos modificadores do grupo dos nitratos	62
Equação 15: Mecanismo de ação dos modificadores do grupo da platina	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

RSD	Desvio padrão relativo, do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
AAS	Espectrometria de absorção atômica, do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
VPD	Voltametria de pulso diferencial
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês <i>Eletrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
c_0	Concentração característica
m_0	Massa característica
λ	Comprimento de onda
α	Coefficiente angular da reta
SQ;	Soma quadrática
MQ;	Média quadrática
R^2	Coefficiente de determinação
R	Coefficiente de correlação linear

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ELEMENTOS-TRAÇO	1
1.2 SEDIMENTOS	4
1.3 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SEDIMENTOS	5
1.4 PREPARO DE AMOSTRAS	7
1.5 USO DE ULTRASSOM NO PREPARO DE AMOSTRAS	8
1.6 JUSTIFICATIVA	10
2. OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	12
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	12
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	13
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO	13
3.4 AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO RIO DOCE	14
3.5 AMOSTRAS DE SEDIMENTO DO CÓRREGO IGREJINHA	16
3.6 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	18
3.6.1 Método EPA 3050B modificado para digestão de amostras de sedimentos	18

3.6.2 Método 1 - Extração em chapa aquecedora	19
3.6.3 Extração assistida por ultrassom	20
3.6.3.1 Mapeamento do banho de ultrassom	20
3.6.3.2 Método 2 - Extração em etapa única	20
3.6.3.3 Método 3 - Extração em duas etapas	21
3.6.3.4 Método 4 - Extração assistida por ultrassom + vortex	21
3.6.3.5 Método 5 - Extração em duas etapas com o uso de vortex	21
3.6.3.6 Método 6 - Extração com ajuste de temperatura	22
3.6.3.7 Método 7 - Extração com HF, HNO ₃ e H ₂ O ₂	22
3.6.3.8 Método 8 - Extração com HF, HNO ₃ e HCl	22
3.6.3.9 Método 9 - Extração com HF e HCl	23
3.6.3.10 Planejamento fatorial fracionário.....	23
3.6.3.11. Método 10 - Extração com HF e HCl assistida por ultrassom	25
3.6.3.12 Método 11 - Extração com HF e HCl e vortex	25
3.7 FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO	25
3.8 OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL	27
3.8.1 F AAS	27
3.8.2 GF AAS	27
3.9 DETERMINAÇÃO DE Cr, Cu, Zn Cd E Pb POR F AAS E GF AAS	30
3.10 APLICAÇÃO DO MÉTODO	30

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 MÉTODO EPA 3050B MODIFICADO PARA DIGESTÃO DE AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	31
4.2 MÉTODO 1 - EXTRAÇÃO EM CHAPA AQUECEDORA	31
4.3 EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM	32
4.3.1 “Mapeamento” do banho de ultrassom	32
4.3.2 Extração em etapa única e extração em duas etapas	33
4.3.3 Extração assistida por ultrassom + vortex	35
4.3.4 Testes para a determinação de Pb	37
4.3.5 Extração com HF, HNO ₃ e H ₂ O ₂	37
4.3.6 Extração com HF, HNO ₃ e HCl	38
4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO	39
4.5 FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO POR F AAS	48
4.6 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA AS ANÁLISES POR GF AAS	57
4.6.1 Curvas de pirólise e atomização para o Cd	57
4.6.2 Curvas de pirólise e atomização para o Pb	60
4.7 FIGURAS DE MÉRITO DO MÉTODO PROPOSTO POR GF AAS	62
4.8 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	69
4.8.1 Rio Doce	69
4.8.2 Córrego Igrejinha	71
5. CONCLUSÕES	73

6. REFERÊNCIAS	74
ANEXO I - Produção bibliográfica	82
ANEXO II - Protocolo para determinação de metais em sedimentos	85

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas da atualidade é a poluição ambiental de ecossistemas aquáticos, proveniente, na maioria das vezes, do descarte inadequado de resíduos industriais. Tais resíduos podem conter elementos-traço tóxicos, os quais são preocupantes por não serem biodegradáveis e por possuírem a tendência de se acumular em organismos vivos e nos sedimentos, causando assim a contaminação de todo o ecossistema (BORGES *et al.*, 2007). O processo de equilíbrio entre os sedimentos e a água dos oceanos, rios e lagos, envolvendo cátions metálicos, tem papel fundamental no ciclo deste tipo de poluente e, geralmente, determina sua disponibilidade para os organismos vivos. Adicionalmente, os sedimentos atuam como reservatórios no qual essas espécies tóxicas são acumuladas no decorrer do tempo, constituindo uma ferramenta útil para a identificação e monitoramento de fontes de poluição, podendo ser usados para investigar a história da poluição em determinadas áreas (GOMES *et al.*, 2010; VALLEJUELO *et al.*, 2009).

1.1 Elementos-traço

Segundo FÖRSTNER & WITTMANN (1981), “metais pesados” são espécies com peso atômico maior que o do Fe ($55,8 \text{ g mol}^{-1}$) ou densidade superior a $5,0 \text{ g/cm}^3$. Apesar de não possuírem essas características, alguns elementos como o Cr, ou metaloides, como o As e o Se, são também considerados metais pesados. Conforme recomendação da IUPAC, o termo metal pesado deve ser abandonado, embora ainda seja muito comum a sua utilização. Já o termo elemento-traço se refere aos elementos com baixa ocorrência na crosta terrestre, normalmente da ordem de partes por milhão ou até menos (MANAHAN, 1993). Os mais comuns são Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, As, Cr, Co e Se, e são importantes por causarem grandes impactos ambientais. Estes elementos estão incluídos em vários regulamentos por serem biologicamente ativos e por apresentarem efeitos significativos sobre microorganismos, plantas e animais, incluindo seres humanos (MARÍN *et al.*, 2001). Em quantidades excessivas, têm sido associados a uma série de doenças humanas como câncer, hipertensão e problemas cardíacos, enquanto elementos como As, Hg, Cd e Pb, são tóxicos mesmo em

pequenas quantidades, além de não apresentarem efeitos essenciais (COSTA *et al.*, 2006; DOMINGUES, 2009).

A origem dos elementos-traço no ambiente pode ser natural ou antropogênica. Ocorrem naturalmente através do intemperismo e desagregação das rochas, e podem estar presentes na poeira gerada por erupções vulcânicas (GOMES *et al.*, 2010). Dificilmente são encontrados em estado puro, normalmente estão associados a outros elementos químicos, sendo constituintes de minerais em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (ALVARENGA, 2007; TORRES, 2009).

Nas últimas décadas, os níveis destas espécies em alguns ambientes naturais têm aumentado devido à ação humana, alterando significativamente a qualidade do ambiente (QUINÁIA *et al.*, 2009). As fontes industriais e urbanas destacam-se na origem da poluição por elementos-traço, devido às emissões dos escapamentos de gás de veículos automotores e ao lançamento direto de rejeitos industriais e esgotos domésticos em ecossistemas aquáticos sem tratamento adequado (ROBAINA *et al.*, 2002; ÖZKAN *et al.*, 2005). Na Tabela 1 são apresentados alguns exemplos de fontes geradoras de poluentes.

Tabela 1: Elementos-traço em resíduos industriais (AZEVEDO & CHASIN, 2003).

Elementos	Onde são utilizados
Cd	Processos de galvanoplastia, produção de ligas metálicas, indústrias de pilhas e baterias (baterias de níquel- cádmio).
Cr	Processos de galvanoplastia, produção de ligas metálicas, produção de aço inoxidável, construção civil, tinturarias.
Cu	Processos de galvanoplastia, produção de ligas metálicas, fios condutores, tubulações, moedas, baterias.
Pb	Indústrias de pilhas e baterias, indústrias de tintas e pigmentos, indústria bélica.
Zn	Encanamentos, processos de galvanoplastia, indústrias de tintas e pigmentos, ligas metálicas, baterias, moedas.

Outra fonte de contaminação do ambiente são os incineradores de lixo urbano e industrial que durante o processo de queima geram cinzas e vapores ricos em metais (ALVARENGA, 2007). A extração e beneficiamento de minérios e atividades metalúrgicas também podem alterar o ciclo dos metais na natureza, uma vez que os rejeitos de mineração contêm concentrações elevadas dessas espécies e representam uma fonte potencial de contaminação de sedimentos (GOMES *et al.*, 2010).

Dentre os diversos elementos-traços existentes, se destacam Cr, Cu, Zn, Cd e Pb, por sua larga utilização industrial (Tabela 1) e toxicidade. O Cr (III) é um nutriente essencial para a saúde humana, cuja função está relacionada à ação da insulina, além de desempenhar papel importante no metabolismo da glicose, de gorduras e proteínas. No entanto, sais de Cr (VI) são tóxicos. A exposição ocupacional ao Cr (VI) pode causar vários tipos de câncer, além de disfunções renais (QUINÁIA & NÓBREGA, 2000). O Cu também é essencial para o organismo humano, pois está relacionado a um grande número de enzimas. Sua presença é fundamental para processos fisiológicos, como a respiração celular. No entanto, em excesso, pode afetar os processos celulares, causar problemas gastrintestinais, problemas no fígado e nos rins, e até mesmo câncer (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Já o Zn é um elemento comum na natureza e pode ser encontrado no ar, no solo, na água e em alimentos. No corpo humano, atua como cofator em mais de 200 enzimas. A falta de Zn pode causar problemas no crescimento e retardo na maturidade sexual. É tóxico somente em quantidades excessivas, podendo causar anemia, danos pancreáticos, baixa fertilidade, problemas gastrintestinais, neurológicos e imunológicos. O Cd, por outro lado, é um elemento raro na crosta terrestre e ocorre normalmente associado a minérios de Zn. Apesar de apresentar propriedades físicas e químicas semelhantes ao Zn, seus compostos são muito mais tóxicos. Não apresenta função essencial conhecida para a saúde humana. No entanto, pode causar câncer e alterar o metabolismo pela substituição de outros metais (como Zn e Ca), tornando os ossos frágeis e causando desordens pulmonares e renais (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Por fim, o Pb é um elemento com relativa abundância na crosta terrestre e largamente utilizado na indústria. Não possui nenhuma função fisiológica já identificada no organismo humano e se acumula principalmente no cérebro e nos ossos. Pode causar uma série de transtornos neurológicos, renais, cardiovasculares, gastrintestinais, como também paralisia, cegueira e câncer (MOREIRA *et al.*, 2002; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

1.2 Sedimentos

Os sedimentos são sólidos suspensos ou depositados, que fazem parte de uma matriz que pode ser transportada pelas águas (PEREIRA *et al.*, 2007). Possuem diferentes componentes, como argila, minerais carbonatados, óxidos e matéria orgânica, capazes de reter e concentrar elementos-traço (GOMES *et al.*, 2007; BETTINELLI *et al.*, 2000). Em ambientes aquáticos, os íons metálicos e os metaloides podem estar distribuídos na água, no material em suspensão e nos sedimentos. No entanto, o compartimento considerado mais significativo é representado pelos sedimentos, pois atuam como fonte de liberação de contaminantes provenientes de diferentes processos (ROBAINA *et al.*, 2002; PEREIRA *et al.*, 2007). As concentrações de metais na água são geralmente diferentes das encontradas nos sedimentos, pois a água reflete o grau de exposição momentânea de um determinado contaminante, enquanto o sedimento reflete a exposição ao longo do tempo (SCHROPP *et al.*, 1990).

Os elementos-traço podem ser incorporados aos sedimentos através de diferentes formas: adsorvidos sobre as superfícies de partículas minerais; precipitados sob a forma de compostos insolúveis como hidróxidos, sulfetos, carbonatos; coprecipitados com hidróxidos e óxidos de ferro, manganês e alumínio; ou sob a forma de complexos orgânicos (com os materiais húmicos e fúlvicos) e inorgânicos (BAIRD, 2002; GOMES *et al.*, 2010). Podem ainda ser acumulados em diferentes organismos, que direta ou indiretamente estão em contato com os corpos de água ou fazem uso dos mesmos, formando um estoque permanente de contaminação para a fauna e flora aquáticas (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

No entanto, os elementos-traço podem não ser permanentemente fixados pelos sedimentos, podendo através de mudanças nas características físico-químicas do ambiente ser convertidos em outras espécies mais tóxicas, remobilizados para os corpos de água tornando-se disponíveis, e ainda ser transferidos à atmosfera e transportados junto com materiais particulados para locais antes não contaminados (BEVILACQUA *et al.*, 2009; QUINÁIA *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2005).

1.3 Técnicas para a determinação de elementos-traço em sedimentos

A determinação de metais em matrizes ambientais, como água, solos e sedimentos, pode ser realizada utilizando diferentes técnicas, tais como, espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e voltametria de pulso diferencial (VPD) (LOCATELLI & TORSI, 1998; NGUYEN *et al.*, 2005). As técnicas ICP-MS e ICP OES têm sido muito abordadas recentemente, por possibilitarem análises simultâneas e por apresentarem baixos limites de detecção e quantificação. No entanto, possuem equipamentos de manutenção e custo relativamente elevados. Apesar de ser monoelementar, a espectrometria de absorção atômica (AAS) se destaca por ser uma técnica largamente difundida e utilizada nos laboratórios de rotina e pesquisa e por ter capacidade de determinação de elementos metálicos e semimetálicos nas mais diversas matrizes, inclusive em sedimentos (BORGES *et al.*, 2005; CORREIA *et al.*, 2003, ALVES *et al.*, 2001; GÜNGÖR *et al.*, 2007; ARAIN *et al.*, 2008).

A técnica AAS baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, em estado fundamental e gasoso. A quantidade de radiação absorvida está relacionada à quantidade de átomos presentes, que por sua vez, é proporcional à concentração do elemento. Utilizando uma fonte de radiação específica e selecionando um comprimento de onda adequado, pode-se determinar um elemento químico na presença de outros. O processo de atomização do elemento pode ser obtido de diversos modos, sendo os mais comuns a utilização de uma chama e a atomização eletrotérmica em um forno de grafite, (BORGES *et al.*, 2005).

Em laboratórios de pesquisa e de controle de qualidade, as análises de rotina para determinação de metais são normalmente realizadas através de espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), devido aos baixos custos operacionais, quando comparado com outras técnicas, fácil operação, além de ser uma técnica específica, rápida e confiável (ALVES *et al.*, 2001; MOREIRA *et al.*, 2002). Apesar de ser muito comum, a técnica F AAS possui algumas limitações, como o fato de não tolerar amostras com alto teor de sólidos dissolvidos, possuir limites de detecção na faixa de miligramas por litro, e apresentar alto consumo de amostra.

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (ET AAS ou GF AAS), por outro lado, ocupa uma posição de destaque na determinação de elementos-traço, pois é uma técnica que possui elevada sensibilidade, com limites de detecção na faixa de microgramas por litro, além da vantagem de utilizar uma pequena quantidade de amostra para a análise (da ordem de microlitros). Porém, ao contrário do observado com a F AAS, apresenta efeitos de matriz mais severos e menor frequência analítica. Ao longo dos anos, a GF AAS passou por diversos avanços instrumentais, que tornaram os equipamentos mais robustos. Em 1981, Walter Slavin e colaboradores, consolidaram uma série de inovações no conceito das condições STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*), que é um conjunto de requisitos instrumentais e operacionais que permitem uma melhor condição de análise, obtendo métodos mais sensíveis e com um nível menor de interferência. Dentre as condições STPF podem ser citadas: o uso da plataforma de L'vov, elevada taxa de aquecimento do tubo de grafite, interrupção da vazão do gás durante a atomização, sinais de absorbância registrados em área, eletrônica adequada para permitir a integração do sinal transiente e o uso de modificadores químicos. Além disso, o alto grau de automação dos espectrômetros modernos tem contribuído para a ampla utilização da técnica (CORREIA *et al.*, 2003).

Em GF AAS é possível controlar parâmetros como temperatura e tempo, durante todo o programa de aquecimento, que se divide em quatro etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. A secagem é realizada em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do solvente utilizado. Durante a pirólise, ocorre a eliminação dos componentes majoritários da matriz. A temperatura desta etapa deve ser a maior possível, desde que não haja perda do analito. Na atomização, a vazão do gás deve ser interrompida e a medida da absorbância é realizada. A última etapa é a limpeza do tubo em temperaturas mais altas, para eliminar resíduos e evitar assim posteriores efeitos de memória. A temperatura é aumentada gradativamente durante as etapas de aquecimento, mas o tempo de cada etapa também é relevante. É normalmente vantajoso usar-se uma rampa de aquecimento lenta para a secagem e a pirólise, com o intuito de garantir a máxima volatilização da matriz e evitar projeções da amostra, enquanto na atomização é utilizada uma rampa de aquecimento rápida, que auxilia na sensibilidade durante as determinações e aumenta a vida útil do tubo (NETO, 1996).

No entanto, durante a etapa de pirólise, compostos refratários (óxidos e carbetos) podem não ser eliminados totalmente, causando efeitos de matriz. Porém, os modificadores

químicos, propostos originalmente por Ediger em 1973, que permitem um aumento de eficiência do tratamento térmico em amostras complexas, podem ser utilizados. Os modificadores são substâncias que são introduzidas no forno de grafite, juntamente com a amostra com a finalidade de diminuir a produção de compostos térmicos dos íons interferentes e/ou dificultarem a volatilização do analito. Assim, o modificador pode atuar de duas formas: aumentando a volatilidade da matriz, para eliminar o máximo de concomitantes que poderiam interferir na atomização, ou convertendo o analito em uma forma menos volátil, permitindo assim o uso de temperaturas de pirólise mais altas e evitando perdas do analito durante as etapas de secagem e pirólise (MAGALHÃES *et al.*, 1998; VOLYNSKII, 2003).

A mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio tem sido amplamente empregada na determinação de uma série de elementos, sendo conhecida como modificador universal. Os autores FILGUEIRAS *et al.* (2001) e SILVA (2004), por exemplo, utilizaram a mistura de Pd e Mg na determinação de diversos elementos por GF AAS, inclusive Cd e Pb, enquanto BORGES *et al.* (2003) utilizaram essa mesma mistura para a determinação de Cd em sedimentos. No entanto, o programa de aquecimento do forno de grafite e o modificador químico a ser utilizado devem ser estudados cuidadosamente, pois cada elemento químico presente em uma determinada matriz possui temperaturas de pirólise e de atomização características (SILVA, 2004).

1.4 Preparo de amostras

Embora seja possível a análise de sólidos e suspensões por GF AAS, para amostras ambientais complexas, como rochas, solos e sedimentos, normalmente é necessária uma etapa prévia de dissolução (NGUYEN *et al.*, 2005). A dissolução da amostra é um dos passos mais importantes para a determinação de metais em materiais sólidos, além de ser a etapa com maior fonte de erros (BRUNORI *et al.*, 2004). Há diferentes métodos para a disponibilização de metais presentes nestas amostras, sendo os métodos convencionais de digestão ácida os mais comuns (ARAIN *et al.*, 2008; ELIK, 2005). A decomposição total da amostra é normalmente obtida com a utilização de misturas de ácidos fortes e/ou oxidantes sob aquecimento. Ácidos como HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HF e HCl são frequentemente empregados (MARÍN *et al.*, 2001). Porém, apesar de úteis, os procedimentos convencionais de digestão de

amostras são longos e exaustivos, pois demandam grandes períodos de tempo, além de serem mais suscetíveis à contaminação externa (PANTUZZO *et al.*, 2009; ELIK, 2005).

Apesar da indiscutível utilidade dos métodos tradicionais de digestão ácida, nem sempre a decomposição total da amostra é necessária, sendo mais conveniente nesses casos utilizar métodos de extração ácida da espécie de interesse (NGUYEN *et al.*, 2005). A extração ácida tem sido amplamente utilizada ao longo dos anos para a disponibilização de elementos-traço em diversas matrizes, inclusive sedimentos (GÜNGÖR *et al.*, 2007). Resultados positivos podem ser obtidos após a extração com ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico, ácido fluorídrico e ácido nítrico, ou a mistura deles (VIEIRA *et al.*, 2005; VALLEJUELO *et al.*, 2009). BINGÖL & AKÇAY (2005) realizaram extrações usando aquecimento em chapa na presença de diferentes volumes ácidos (como HF e HCl, por exemplo), para a determinação de Cu, Ni, Co, Mn, Pb, Zn e Cr em cinzas provenientes de uma usina de carvão. No entanto, estes procedimentos, assim como os procedimentos tradicionais em chapa, apresentam limitações, pois envolvem condições drásticas, como a utilização de reagentes concentrados, longos períodos de aquecimento a altas temperaturas em recipientes abertos, ocasionando riscos de acidentes, possíveis contaminações e perdas por volatilização (ELIK, 2005).

Com o intuito de minimizar esses problemas, novos métodos de preparo de amostras têm sido investigados. A digestão de sedimentos utilizando fornos de microondas tem recebido muita atenção nos últimos anos, pois a utilização de frascos fechados, nos quais a amostra é submetida a elevadas temperaturas e pressões, aumenta a eficiência das reações e evita perdas por volatilização (VALLEJUELO *et al.*, 2009; ALVES *et al.*, 2001). Porém, além da baixa frequência analítica, fornos de microondas modernos são relativamente caros.

1.5 Uso de ultrassom no preparo de amostras

Recentemente, a eficiência dos processos de preparo de amostra com o uso de ultrassom tem se destacado na extração de compostos orgânicos e metálicos a partir de amostras ambientais sólidas (VALLEJUELO *et al.*, 2009; ELIK, 2005). Ultrassons são ondas mecânicas com frequência entre 16 kHz e 1 MHz, que não podem ser percebidas pelo ouvido humano (MARTINES *et al.*, 2000). Se propagam através de qualquer meio material,

incluindo a água e partículas em suspensões aquosas (MEEGODA *et al.*, 2001). Geradores de ondas ultrassônicas são normalmente utilizados em laboratórios de análise química, para a limpeza de materiais, para o preparo de amostras e em processos oxidativos (por favorecem a geração de radicais livres no meio). Os processos envolvendo radiação ultrassônica (processos sonoquímicos) podem ser realizados em banhos contendo água (pois a ausência de líquido pode levar a superaquecimento, causando danos ao equipamento) ou com sondas ultrassônicas. Nestes processos, o controle de parâmetros como temperatura, potência e tempo de sonicação é fundamental para uma boa repetibilidade dos resultados (KORN *et al.*, 2003).

Durante a sonicação ocorre a cavitação acústica, ou seja, formação, crescimento e posterior implosão de bolhas no líquido, produzindo ondas de choque. Isso ocorre devido às ondas ultrassônicas, que se propagam em fases consecutivas de rarefação e compressão. Na rarefação, a pressão negativa provoca a formação de cavidades para as quais migram poucas moléculas dos gases dissolvidos, o que leva à nucleação de bolhas no seio do líquido. O diâmetro das bolhas aumenta até atingir sua dimensão máxima. Em seguida, ocorre a compressão, pois a pressão externa se torna maior que a pressão interna na bolha, levando à implosão (KORN *et al.*, 2003). Tal fenômeno pode ser observado em ultrassons de baixa frequência (pois o período de propagação da onda é longo), quando líquidos são submetidos às ondas ultrassônicas e intensificado na presença de sólidos no meio (MEEGODA *et al.*, 2001; KORN *et al.*, 2003). Com o colapso das microbolhas ocorre a liberação de grande quantidade de energia para o meio, gerando gradientes de temperatura e pressão. A temperatura gerada no momento da implosão de uma cavidade pode atingir (pontualmente e momentaneamente) até 5000 K, e nas proximidades, 1900 K, enquanto que o aumento da pressão é da ordem de centenas de atmosferas (KRUG, 2010). Por isso, a microzona onde ocorre o colapso é chamada de *hot spot*. Dessa forma, a cavitação acústica acelera processos químicos e físicos, o que, combinado à utilização de ácidos fortes resulta em alta extração (BRUNORI *et al.*, 2004, MARTINES *et al.*, 2000).

As ondas ultrassônicas têm sido largamente empregadas no preparo de amostras, seja em processos de extração de espécies químicas ou de dissolução de amostras sólidas (KORN *et al.*, 2003). A utilização de banhos de ultrassom é preferível em relação a sondas ultrassônicas, uma vez que estes são mais baratos e versáteis (KAZI *et al.*, 2009). A exposição de sólidos a ondas ultrassônicas causa mudanças estruturais na superfície, fragmentação de partículas (devido às ondas de choque do campo acústico sobre o material), acentua a interação entre o solvente e a superfície dos sólidos, permitindo um ataque mais efetivo à

amostra, o que leva à extração total ou parcial do elemento de interesse, e ao mesmo tempo promove a homogeneização da solução (ARAIN *et al.*, 2008; REMETEIOVÁ *et al.*, 2008). Além da redução de tempo no preparo da amostra, a realização dos procedimentos em frascos fechados (à pressão ambiente) evita perdas e contaminações (ELIK, 2005; KORN *et al.*, 2003).

Muitos autores têm investigado o uso de ultrassom para a extração de metais em sedimentos e em amostras ambientais. VALLEJUELO *et al.* (2009), por exemplo, utilizaram sonda ultrassônica para a extração de Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn em sedimentos de rio. Estratégia semelhante foi adotada por REMETEIOVÁ *et al.* (2008) na extração sequencial de Cu, Pb e Zn, em material particulado com sonda ultrassônica. ARAIN *et al.* (2008) compararam a utilização de ultrassom e microondas com a extração sequencial de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em sedimentos de ecossistemas lênticos. Já VÄISÄNEN *et al.* (2002) usaram banho de ultrassom para a determinação de As, Cd, Cu, Pb e Ag em amostras de solo contaminadas, utilizando água régia diluída (50% v/v) como agente extrator. ÖZKAN *et al.* (2005) utilizaram banho de ultrassom para a extração de Mn e Pb em amostras de solo coletadas nas proximidades de uma rodovia. Neste contexto, a utilização de banhos de ultrassom em processos de extração pode ser considerada uma alternativa relativamente simples, pois não exige frascos especiais, além do baixo custo da instrumentação e eficiência, em relação, por exemplo, aos métodos convencionais de digestão ácida (BRUNORI *et al.*, 2004; GÜNGÖR *et al.*, 2007).

1.6 Justificativa

A necessidade de investigar a presença de poluentes inorgânicos em sedimentos superficiais é relevante como ponto de partida para a avaliação do grau de deterioração do ambiente aquático para proposição de ações mitigadoras, assim como o desenvolvimento de novos métodos de preparo de amostras, tais como, extração total e parcial em meio ácido usando aquecimento convectivo e/ou energia ultrassônica, que permitam avaliar com rapidez, precisão, exatidão e baixo custo o nível de contaminação por elementos-traço em matrizes complexas por técnicas espectroanalíticas. Adicionalmente, os sedimentos são amostras únicas, pois embora existam métodos oficiais para o preparo dos mesmos, dependendo das suas características, o método oficial pode não ser adequado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver um método analítico com aplicação da radiação ultrassônica para a extração de elementos-traço de amostras de sedimentos de rio, partindo de diferentes procedimentos de preparo de amostra e posterior determinação destes metais por espectrometria de absorção atômica.

2.2 Objetivos Específicos

1. Quantificar Cd, Cr, Cu, Pb, Zn em amostras de sedimentos por F AAS e GF AAS;
2. Avaliar a presença das espécies investigadas em amostras de sedimentos superficiais;
3. Comparar diferentes metodologias para extração de elementos-traço;
4. Utilizar métodos quimiométricos para otimizar a extração ácida assistida por ultrassom;
5. Investigar o uso de diferentes reagentes no processo de extração;
6. Investigar a eficiência da agitação por vortex no processo de extração;
7. Investigar as vantagens e limitações, tais como efeitos de matriz, na determinação dos analitos por F AAS e GF AAS em amostras de sedimentos;
8. Analisar diferentes amostras provenientes do Rio Doce;
9. Aplicar o método às amostras provenientes do Córrego Igrejinha;
10. Propor um protocolo para a quantificação de metais em amostras de sedimentos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram reagentes químicos de grau analítico. Os padrões utilizados para a construção das curvas analíticas foram preparados a partir de soluções estoque de Cr, Pb e Cd (Quemis), Cu e Zn (Vetec), monoelementares, com concentração de 1000 mg L⁻¹. Para garantir a estabilidade das soluções, o branco e os padrões foram preparados em meio ácido (0,1% de HNO₃ v/v). Para a determinação por F AAS, as concentrações dos padrões utilizados na construção das curvas analíticas de Cr, Cu e Pb foram 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 mg L⁻¹, e 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mg L⁻¹ para Zn. Para a determinação por GF AAS as concentrações dos padrões foram 2,5; 5,0; 10; 20; 50 µg L⁻¹ para Pb, e 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0 µg L⁻¹ para Cd.

Os reagentes utilizados nos procedimentos de extração foram: HCl (37% v/v - Vetec), HNO₃ (65% m/v - Vetec), H₂O₂ (30% v/v - ISOFAR) e HF (40% v/v - F maia). Soluções de Pd e Mg foram preparadas a partir da diluição de soluções estoque de Pd(NO₃)₂ (Aldrich) e Mg(NO₃)₂ (Perkin Elmer), nas concentrações de 20.000 e 10.000 mg L⁻¹, respectivamente.

As vidrarias e objetos utilizados foram descontaminados em banho ácido (HNO₃ 10% v/v), durante um mínimo de 24 horas e enxaguados com água deionizada antes do uso. Todas as soluções foram preparadas com água purificada a 18 MΩ cm em sistema Milli-Q® (Millipore).

Nos estudos de adição de padrão por F AAS, os padrões adicionados às amostras digeridas foram preparados a partir de uma solução intermediária de 100 mg L⁻¹ de Cu, Cr e Pb, e de 50 mg L⁻¹ de Zn, nas seguintes concentrações: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg L⁻¹ para Cu, Cr e Pb, e 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; mg L⁻¹ para Zn. Nas adições de padrão realizadas por GF AAS as concentrações estudadas foram 2,5; 5,0; 10; 20; 50 µg L⁻¹ para Pb, e 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 5,0 µg L⁻¹ para Cd, com o auxílio do amostrador automático do forno, que combinou os

volumes apropriados de cada solução (diluente, padrão e amostra), obtendo as concentrações desejadas.

3.2 Instrumentação

A determinação dos metais foi realizada usando um espectrômetro de absorção atômica com dupla atomização (chama e forno de grafite), modelo Thermo Scientific, Solaar Série M5, com amostrador automático no modo forno (Thermo Scientific, modelo GF 95). Nos procedimentos de extração assistida por ultrassom foi utilizado um banho de ultrassom Unique UltraSonic Cleaner, modelo USC 2800A, com frequência de 40kHz, potência de 150 W e com controle de tempo e temperatura. O agitador vortex para tubos (Quimis, modelo Q220) foi também utilizado nos procedimentos de extração. As amostras digeridas foram centrifugadas em uma centrífuga Quimis, modelo Q222TM.

3.3 Caracterização da região de estudo

O rio Doce é formado pela união dos rios Piranga e Carmo, cujas nascentes estão situadas nas encostas das serras da Mantiqueira e Espinhaço. A bacia hidrográfica do Rio Doce está distribuída em mais de 200 municípios, nos estados Minas Gerais (86%) e Espírito Santo (14%), nos quais há predominância da população urbana sobre a rural. A poluição é um dos principais problemas dessa bacia. Nas cidades, grande parte do esgoto doméstico e lixo são lançados nos cursos d'água ou em suas margens. Além disso, nas proximidades do rio Doce estão localizadas importantes companhias siderúrgicas e mineradoras, que direta ou indiretamente podem influenciar na qualidade do ecossistema do rio (IGAM, 2012; CBH-DOCE, 2012).

Por outro lado, o córrego Igrejinha, pertencente à bacia hidrográfica do Rio Paraibuna, tributário do Rio Paraíba do Sul, está localizado no município de Juiz de Fora – MG. O Córrego Igrejinha tem seu curso em alguns trechos às margens da rodovia BR-267, recebendo efluentes de resíduos domésticos de um pequeno núcleo populacional e efluentes de uma importante indústria de metalurgia e siderurgia localizada na região. Recentemente, o IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas) tem monitorado as concentrações de Cd, Zn e Pb na

bacia do rio Paraíba do Sul, que engloba o Rio Paraibuna. Altas concentrações de Cd foram encontradas no rio Paraibuna, a jusante de Juiz de Fora e na ponte de acesso à Represa João Penido, o que foi associado à presença de indústrias têxtil e metalúrgica na região. Daí então a importância do estudo na região (IGAM, 2012).

Na Figura 1 se encontra o mapa do estado de Minas Gerais com indicação das bacias e sub-bacias monitoradas pelo IGAM e com os pontos de monitoramento demarcados. Destaque para a bacia do Rio Doce e para a bacia do Rio Paraíba do Sul, focos deste estudo.

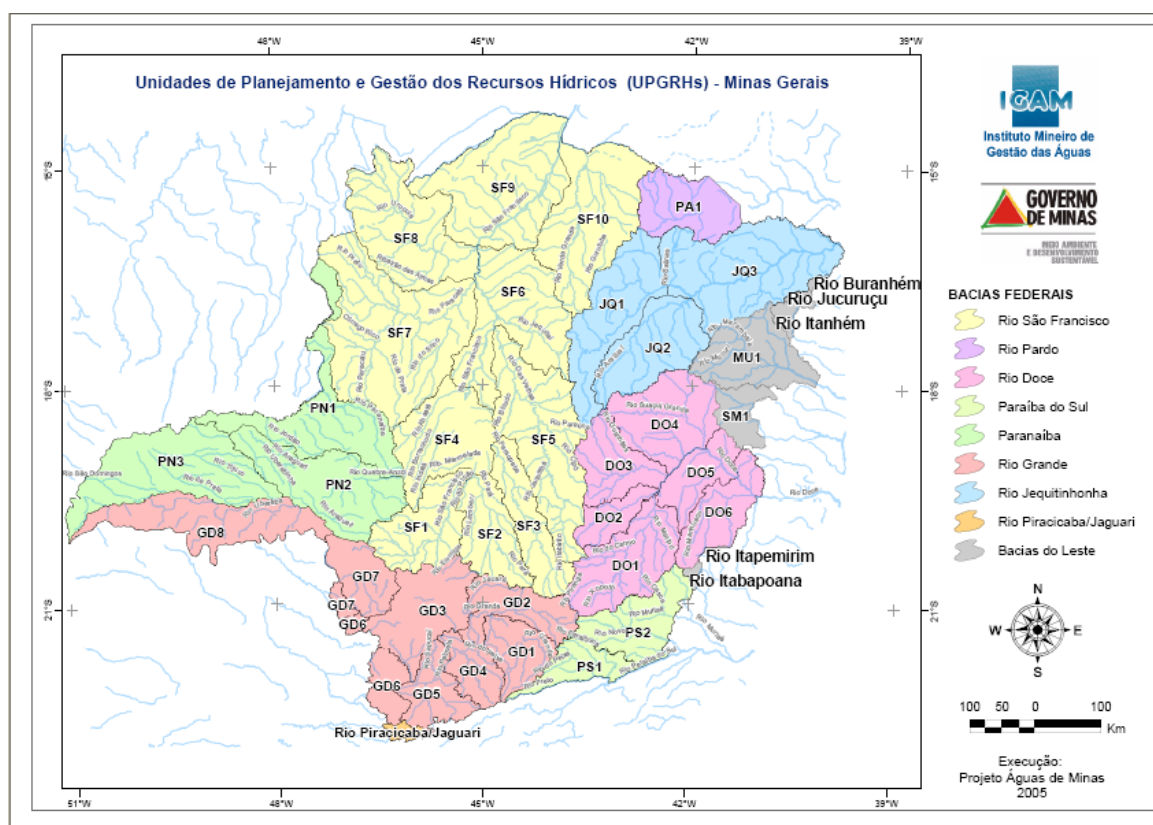


Figura 1: Bacias hidrográficas de Minas Gerais. Fonte: IGAM, 2012.

3.4 Amostras de sedimento do Rio Doce

As amostras de sedimentos de rio usadas neste trabalho foram previamente coletadas na bacia hidrográfica do Rio Doce com a colaboração do INCT – Acqua: recursos minerais, água e biodiversidade. O local da coleta foi selecionado considerando as anomalias identificadas durante o programa de monitoramento da qualidade das águas superficiais nas

principais bacias do estado de Minas Gerais, denominado Projeto Águas de Minas, coordenado pelo IGAM, do governo do estado.

As amostras coletadas foram enviadas ao laboratório em frascos de vidro de borossilicato. A quantidade de amostra recolhida foi de aproximadamente 500 g. No Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), as amostras de sedimento foram secas à temperatura ambiente por duas semanas. Após a secagem, materiais como pedras, galhos e folhas foram retirados e as amostras foram homogeneizadas e desaglomeradas em um almofariz de ágata. As amostras secas foram armazenadas em sacos plásticos.

Após essa etapa prévia, as amostras foram peneiradas utilizando uma peneira de 106 μm , com a colaboração do Departamento de Zoologia (Mestrado em Ciências Biológicas, Comportamento e Biologia Animal) da UFJF. A fração de sedimento com granulometria menor que 106 μm foi separada, a qual é classificada como areia muito fina. Esta granulometria foi escolhida para favorecer a homogeneidade dos analitos no material sólido e evitar possíveis erros associados à representatividade da amostra.

A Tabela 2 mostra a identificação das amostras, assim como o local e data de coleta. As amostras foram coletadas no Rio do Carmo (pertencente à bacia do Rio Doce) no Distrito de Monsenhor Horta, nas proximidades de Mariana – MG. As amostras foram coletadas em diferentes épocas, sempre na mesma localidade.

Por se tratar de uma amostra coletada em estação intermediária, a amostra RD 5, de outubro de 2007 foi utilizada durante o desenvolvimento do procedimento de extração. Após o desenvolvimento do método analítico, as demais amostras foram analisadas.

Tabela 2: Identificação das amostras de sedimento do Rio Doce.

Ponto	Data da coleta	Estação	Latitude	Longitude	Altitude (m)
RD 1	12/07/2006	Seca	20°21' S	43°19' O	760
RD 2	24/01/2007	Chuva	20°21' S	43°19' O	760
RD 3	11/04/2007	Intermediária	20°21' S	43°19' O	760
RD 4	11/07/2007	Seca	20°21' S	43°19' O	760
RD 5	03/10/2007	Intermediária	20°21' S	43°19' O	760
RD 6	16/01/2008	Chuva	20°21' S	43°19' O	760

Na Figura 2 está apresentado o mapa da bacia hidrográfica do rio Doce, com os pontos monitorados pelo IGAM. As amostras utilizadas nesse trabalho foram coletadas no ponto denominado no mapa por RD 009, nas proximidades de Ouro Preto e Mariana.

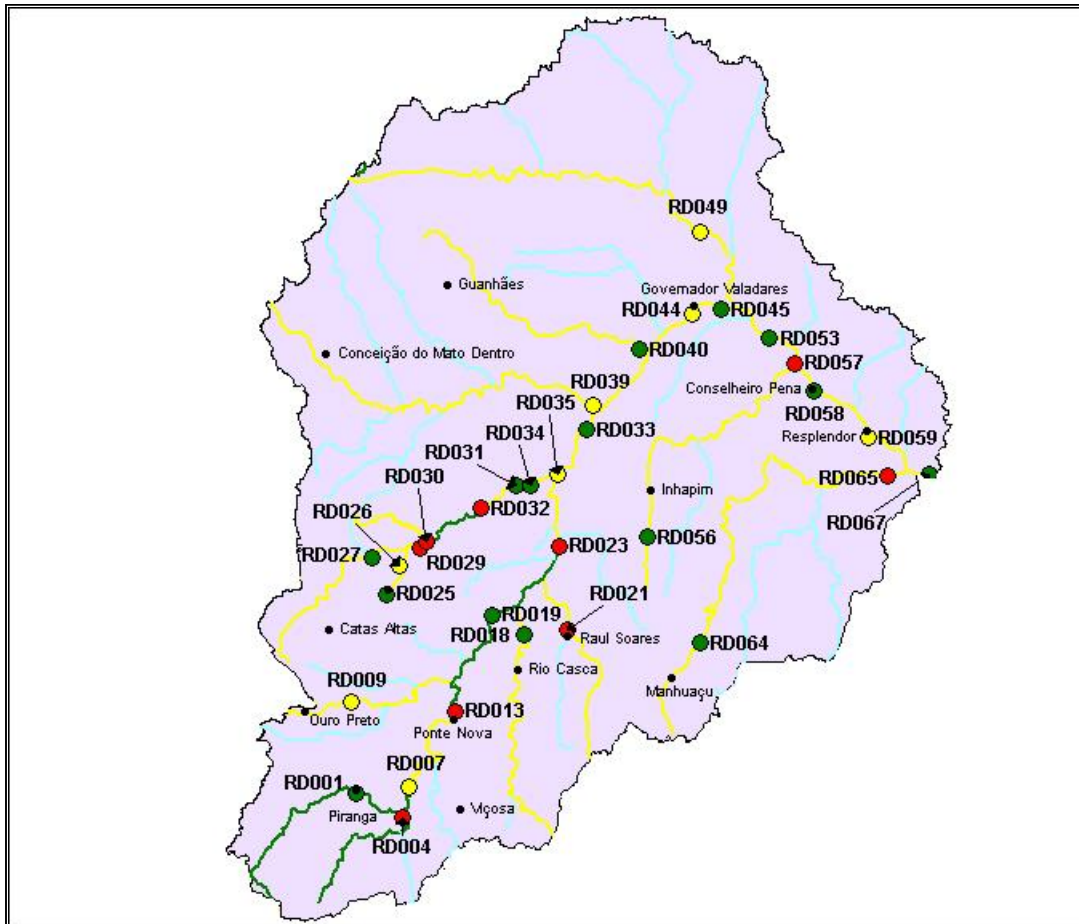


Figura 2: Mapa da bacia do Rio Doce com os pontos monitorados pelo IGAM (2012).

3.5 Amostras de sedimento do Córrego Igrejinha

O método analítico desenvolvido neste trabalho foi também aplicado em amostras provenientes do Córrego Igrejinha, localizado em Juiz de Fora- MG. As amostras foram coletadas nas proximidades de uma indústria de mineração de zinco local, no dia 30 de novembro de 2012. A quantidade de amostra recolhida foi de aproximadamente 500 g. No laboratório as amostras de sedimento foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 50 °C durante 72h. Após a secagem, materiais como pedras, galhos e folhas foram retirados e as

amostras foram homogeneizadas e desaglomeradas em um almofariz de ágata. As amostras foram também peneiradas utilizando uma peneira de 106 μm . Amostras de água foram também coletadas nessa região. Na Tabela 3 estão as informações sobre a localização dos pontos de coleta no Córrego Igrejinha.

Tabela 3: Identificação das amostras de sedimento do Córrego Igrejinha.

Ponto	Data da coleta	Estação	Latitude	Longitude	Altitude (m)
IG 1	30/11/12	Chuva	21°42'22.03''S	43°28'42.69''O	710
IG 2	30/11/12	Chuva	21°42'13.70''S	43°27'56.57''O	706

Na Figura 3 está representado o mapa do córrego Igrejinha, com destaque para os pontos de coleta e para a indústria localizada entre os pontos IG 1 e IG 2.

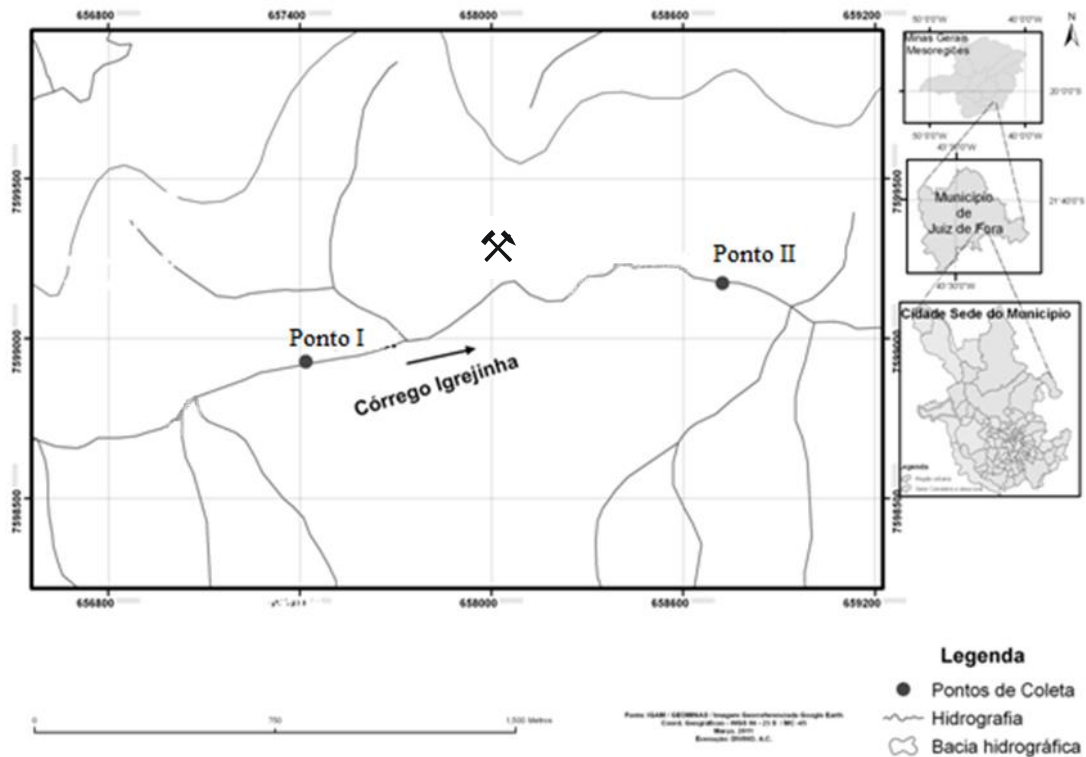


Figura 3: Localização do Córrego Igrejinha e dos pontos de coletas.

3.6 Preparo das amostras de sedimentos

O processo de preparo das amostras foi realizado empregando diferentes métodos, tais como extração assistida por ultrassom, digestão total da amostra e extração ácida em chapa. Foram utilizados os ácidos HNO₃, HF, HCl, individualmente ou combinados. O H₂O₂ foi também investigado como possível reagente extrator. Os reagentes estudados foram escolhidos em virtude de suas utilizações como agentes oxidantes (HNO₃ e H₂O₂) ou complexantes (HF e HCl). As amostras digeridas foram analisadas por F AAS e GF AAS, para determinação dos analitos (Cd, Cr, Cu, Pb e Zn). As concentrações dos metais presentes no sedimento foram calculadas conforme a equação 1:

$$\frac{(\text{concentração da amostra} - \text{concentração do branco}) \times \text{volume}}{\text{massa}} \quad (\text{Equação 1})$$

Os resultados foram expressos em mg kg⁻¹. Para verificar a precisão das extrações, os procedimentos foram realizados em triplicata, sendo então calculados a média, o desvio padrão (S), o desvio padrão relativo (RSD) e o intervalo de confiança a 95% (IC). Os resultados foram expressos conforme a equação 2 (SKOOG *et al.*, 2008):

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (\text{Equação 2})$$

na qual \bar{x} corresponde à concentração média juntamente com o segundo termo que é o intervalo de confiança, IC, onde t é proveniente da tabela do teste t de *Student* e $n = 3$. Já o branco de extração foi útil para avaliar possíveis contaminações dos reagentes ou externas. O teste t de *Student* (não pareado com variância agrupada) foi utilizado para comparação dos resultados obtidos pela curva analítica externa e pela adição de padrão, a 95% de confiança (SKOOG *et al.*, 2008). Este teste foi utilizado para decidir quando dois ou mais resultados experimentais eram idênticos, a certo nível de confiança.

3.6.1 Método EPA 3050B modificado para digestão de amostras de sedimentos

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental (EPA - *Environmental Protection Agency*) dos Estados Unidos, o Método 3050B é o método oficial para a digestão de amostras

de sedimento (EPA, 1996). Originalmente, este método não utiliza HF, mas no experimento realizado o método foi modificado, pois uma etapa com HF foi incluída para garantir a solubilização da fração silicatada da amostra. A massa sugerida no procedimento foi reduzida de 1,0 g para uma massa menor, 0,25 g, evitando a sobra de resíduo e permitindo uma digestão total da amostra. Em cada etapa, o volume foi reduzido até quase *secura*, e esperou-se o béquer atingir temperatura ambiente (fora da chapa) antes da adição do próximo reagente. Inicialmente, 5 mL de HF foram adicionados ao sedimento em béquer de PTFE e colocados em aquecimento a 95 °C, em chapa aquecedora. 10 mL de HNO₃ (1:1) foram adicionados. Em seguida, 5 mL de HNO₃ concentrado foram adicionados, sendo que esta etapa deveria ser repetida enquanto fosse observado o desprendimento do NO₂ (gás marrom). Nesse caso, foram suficientes 2 repetições. Foram adicionados então 2 mL de H₂O e 3 mL de H₂O₂. Como o H₂O₂ deveria ser adicionado em alíquotas de 1 mL enquanto fosse observada efervescência (não excedendo 10 mL), foram adicionados 4 mL de H₂O₂. Finalmente, 10 mL de HCl foram adicionados. Após a redução do volume, o conteúdo foi transferido quantitativamente para tubos graduados tipo *Falcon* de 50 mL. O volume foi completado com H₂O até 25 mL. As amostras digeridas também foram utilizadas para os experimentos de adição de padrão. O tempo total de preparo da amostra utilizando este método foi de aproximadamente 6 h.

3.6.2 Método 1 - Extração com aquecimento em chapa aquecedora

O primeiro procedimento de extração desenvolvido foi uma extração ácida, realizada em chapa aquecedora a 150 °C. Uma mistura de 6 mL de HF + 7 mL de HNO₃ + 3 mL de HCl foi adicionada a 0,3 g de sedimento. O volume foi reduzido até quase *secura*, durante aproximadamente 3h. Em seguida, 10 mL de HNO₃ foram adicionados e o volume foi reduzido novamente.

Neste procedimento e em todos os seguintes, após cada extração, os extratos foram centrifugados durante 10 min a 1000 rpm. Os sobrenadantes foram transferidos para frascos graduados (tipo *Falcon*, de 13 mL) e completados com água deionizada até 13 mL, já que é necessário um volume de pelo menos 12 mL para a análise por F AAS (em média 3 mL para a medida de cada analito). A calibração dos tubos de *Falcon* utilizados no preparo da amostra foi verificada e não foram observadas diferenças significativas entre o valor previsto e o

encontrado (RSD < 1%). O tempo total de preparo da amostra utilizando este procedimento foi de aproximadamente 4 h, devido à lenta evaporação dos ácidos.

3.6.3 Extração assistida por ultrassom

Foram realizados diversos procedimentos de extração com o objetivo de obter um método de extração mais vantajoso que o método oficial. Para isso, o banho de ultrassom foi preenchido com aproximadamente 7 litros de água deionizada e um sistema foi montado para manter fixo um suporte contendo os tubos durante o processo de sonicação.

3.6.3.1 Mapeamento do banho de ultrassom

O mapeamento do banho de ultrassom foi realizado colocando uma folha de papel alumínio de dimensões 20x28 cm, na superfície da água, a aproximadamente 7 cm de profundidade. Após um tempo de sonicação de 5 min, o papel foi retirado e a partir da observação dos furos no papel foram escolhidas as posições ideais para os tubos nos procedimentos de extração.

3.6.3.2 Método 2 - Extração em etapa única

No procedimento empregando etapa única, 5 mL de reagente concentrado (citado abaixo) foram adicionados a 0,1 g de sedimento em tubos de *Falcon*. O tubo foi fechado e colocado no banho de ultrassom por 2 h. O experimento foi realizado à temperatura ambiente (~ 25 °C). Os reagentes HF, HCl, HNO₃, H₂O₂, H₂O e água régia (mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico concentrados, na proporção de 3:1 em volume), foram investigados separadamente. Dessa forma, o tempo total de preparo da amostra foi de 2 h.

3.6.3.3 Método 3 - Extração em duas etapas

Após a realização dos primeiros testes, foram feitas novas extrações, com base nos trabalhos de VÄISÄNEN *et al.* (2002) e BINGÖL & AKÇAY (2005), que realizaram extrações utilizando água régia e HF, respectivamente. Primeiramente, 8 mL de HF foram adicionados a 0,1 g de sedimento em um béquer de plástico. A amostra foi aquecida a 60 °C em chapa aquecedora até o volume ser reduzido até a quase secura (± 1 mL). Essa etapa durou aproximadamente 2h. Após o béquer ser retirado da chapa e resfriado a temperatura ambiente, adicionou-se 5 mL de água régia em diferentes concentrações (25% v/v, 50% v/v ou 100% v/v). O conteúdo foi transferido para um tubo de *Falcon*, utilizando uma pequena quantidade de água para permitir uma transferência quantitativa do extrato residual. O tubo foi tampado e colocado no ultrassom por 2 h, a temperatura ambiente. Foi realizada uma extração empregando somente a primeira etapa com HF e também outra extração utilizando apenas H₂O, nas duas etapas. No procedimento em duas etapas, o tempo total de preparo da amostra foi de aproximadamente 4 h, ou seja, 2 h em cada etapa.

3.6.3.4 Método 4 - Extração assistida por ultrassom + vortex

Neste caso, foi realizada uma extração utilizando apenas o ultrassom, sem a etapa inicial em chapa. 8 mL de HF foram adicionados a 0,1 g de sedimento, em tubos de *Falcon*. Os tubos foram tampados e colocados no ultrassom, durante 6 rodadas de 20 min, a 60 °C. Nos intervalos, as amostras foram agitadas com agitador do tipo Vortex, por aproximadamente 1 min cada. Em seguida, foram adicionados 5 mL de água régia diluída (50% v/v). Os tubos foram colocados novamente no ultrassom, durante 6 rodadas de 20 min, a 60 °C. O tempo total do procedimento foi de 4 h.

3.6.3.5 Método 5 - Extração em duas etapas com o uso de vortex

As extrações foram realizadas em duas etapas, conforme descrito no Método 3, utilizando 8 mL de HF na primeira etapa e 5 mL de água régia diluída (50% v/v), na segunda. As amostras foram sonicadas durante 6 etapas de 20 min. Nos intervalos, as amostras foram

agitadas com agitador do tipo Vortex, por aproximadamente 1 min cada. Assim, o tempo total de preparo da amostra foi de aproximadamente 4 h.

3.6.3.6 Método 6 - Extração com ajuste de temperatura

O mesmo procedimento do Método 5 foi realizado, ajustando a temperatura da água do banho de ultrassom para 60 °C.

3.6.3.7 Método 7 - Extração com HF, HNO₃ e H₂O₂

Foi realizado um novo procedimento de extração utilizando apenas o ultrassom e os reagentes HNO₃, H₂O₂ e HF, na proporção de 4:2:2 mL, respectivamente, sendo esta mistura proposta por PANTUZZO *et al* (2009). Os reagentes foram adicionados a 0,1 g de sedimento, em tubos de *Falcon*, que foram tampados e colocados no ultrassom por 2 h, a temperatura ambiente.

3.6.3.8 Método 8 - Extração com HF, HNO₃ e HCl

Foram testadas novas misturas ácidas nos procedimentos de extração, utilizando os ácidos HF, HNO₃ e HCl. Os procedimentos foram realizados conforme o Método 3, (em duas etapas), adicionando 2 mL de HF à 0,1 g de sedimento na primeira etapa em chapa aquecedora, a 60 °C. Antes da segunda etapa, no ultrassom, 5 mL de HCl ou uma mistura de HCl e HNO₃ (2:2 mL, respectivamente) foram adicionados. Outro procedimento foi também realizado utilizando 8 mL de HF na primeira etapa e 5 mL de HCl na segunda. O tempo de preparo da amostra foi de aproximadamente 4 h.

3.6.3.9 Método 9 - Extração com HF e HCl

O procedimento utilizando a mistura de 8 mL de HF e 5 mL de HCl foi repetido, desta vez, apenas com o uso do banho de ultrassom, sem a etapa inicial em chapa aquecedora. A mistura ácida foi adicionada a 0,1 g de sedimento, em tubos de *Falcon*, que foram tampados e colocados no ultrassom por 2 h, à temperatura ambiente. Este procedimento foi também realizado utilizando igual volume (5 mL) de ambos os ácidos.

3.6.3.10 Planejamento fatorial fracionário

Para encontrar as condições ótimas de extração, a mistura de HF e HCl foi escolhida para otimização multivariada, utilizando um planejamento fatorial. Foram estudadas as variáveis massa, volume de HF, volume de HCl, tempo de sonicação e temperatura do ultrassom (X_1 , X_2 , X_3 , X_4 e X_5 , respectivamente). Porém, como o número de experimentos a serem realizados seria muito grande, consumindo assim uma grande quantidade de ácido, foi realizado um planejamento fatorial fracionário do tipo 2_v^{5-1} , com ponto central, resultando em 2^4 (16) experimentos mais a triplicata no ponto central. Os valores -1 e 1 indicam os níveis baixo e alto, nos quais as variáveis foram estudadas. A Tabela 4 mostra os valores das variáveis atribuídos aos níveis alto e baixo, e os valores do ponto central. Na montagem da matriz do planejamento, os valores da coluna da quinta variável, temperatura, correspondem ao produto das colunas anteriores, conforme mostrado na Tabela 5.

Os experimentos foram realizados da seguinte forma: HF e HCl foram adicionados ao sedimento, em tubos de *Falcon*, que foram fechados e colocados no ultrassom, com valores de tempo e temperatura específicos. As amostras tratadas foram centrifugadas e transferidas para novos tubos. O volume foi completado com água até 13 mL e as amostras foram analisadas por F AAS para a determinação de Cr, Cu e Zn. A determinação de Pb foi realizada posteriormente por GF AAS. Todo o procedimento foi realizado em ordem aleatória.

Para efetuar os cálculos referentes ao planejamento fatorial foi utilizado o *Microsoft Office® Excel 2007*. A análise de dados por componentes principais foi estudada utilizando o programa *Statistica®*, versão 6.0.

Tabela 4: Níveis das variáveis estudados no planejamento fatorial.

Níveis	Massa (g)	HF (mL)	HCl (mL)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
-1	0,1	3	3	1	20
0	0,3	5	5	2	40
1	0,5	7	7	3	60

Tabela 5: Montagem do planejamento fatorial fracionário do tipo 2_v^{5-1} .

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	-1	-1	-1	-1	1
2	1	-1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1	-1
4	1	1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1
10	1	-1	-1	1	1
11	-1	1	-1	1	1
12	1	1	-1	1	-1
13	-1	-1	1	1	1
14	1	-1	1	1	-1
15	-1	1	1	1	-1
16	1	1	1	1	1
17	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0

3.6.3.11 Método 10 - Extração com HF e HCl assistida por ultrassom

No Método 10, 7 mL de HF e 3 mL HCl foram adicionados a 0,1 g de sedimento, em tubos de *Falcon*, que foram fechados e colocados no ultrassom, durante 3 h com a temperatura do banho a 60 °C. Uma amostra foi também analisada sem a etapa prévia de peneiramento, para avaliar a importância da homogeneidade da amostra.

3.6.3.12 Método 11 - Extração com HF e HCl e vortex

Este procedimento foi realizado substituindo o banho de ultrassom pelo agitador vortex. As condições foram: 7 mL de HF e 3 mL HCl foram adicionados a 0,1 g de sedimento, em tubos de *Falcon*, que foram tampados e agitados no vortex durante 1 min a cada 20 min, num total de 9 intervalos e 3 horas.

3.7 Figuras de mérito do método proposto

Utilizando o Método 10, foram realizados estudos de adição de padrão, adição e recuperação e extração em amostras de referência certificadas, por F AAS e GF AAS. O branco de extração foi preparado em maior quantidade para realizar as medidas ($n = 10$) para os cálculos do limite de detecção (LD) e quantificação (LQ). Os LD's e LQ's instrumentais foram calculados utilizando o desvio padrão (S) das medidas do branco de extração e o coeficiente angular (α) da curva analítica, conforme as equações 3 e 4. Para calcular os valores de LD e LQ do método proposto, foi utilizado um fator de correção considerando a massa de sedimento utilizada no método e o volume final da amostra digerida (HARRIS, 2005).

$$LD = \frac{3,0 \times S}{\alpha} \quad \text{(Equação 3)}$$

$$LQ = \frac{10 \times S}{\alpha} \quad \text{(Equação 4)}$$

A sensibilidade nas condições dadas foi avaliada através do cálculo da concentração característica (c_0) e da massa característica (m_0) para as técnicas F AAS e GF AAS, respectivamente. Os valores foram calculados pela divisão do valor 0,0044 pelo coeficiente angular da curva analítica. Para a massa característica este resultado foi também multiplicado pelo volume de amostra introduzido no tubo (20 μL) (WELZ, 1985; SLAVIN, 1984).

A linearidade das curvas analíticas construídas foi avaliada utilizando a análise de variância (ANOVA). A homocedasticidade dos dados e a normalidade foram verificadas utilizando os testes de Shapiro - Wilk e de Cochran.

A precisão do método foi verificada através da observação do desvio padrão relativo e através da precisão intermediária (comparação dos resultados obtidos com o mesmo método em datas diferentes).

Os estudos de adição e recuperação foram realizados em 2 níveis de concentração (alto e baixo): 0,5 e 1,5 mg L^{-1} para Cr, Cu e Zn (F AAS), 1,3 e 3,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd e 13,0 e 39,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb (GF AAS), adicionados logo após a pesagem das amostras de sedimento, passando assim por todas as etapas da extração (PANTUZZO *et al.*, 2009). O valor da recuperação foi calculado utilizando a equação 5, na qual C_1 é a concentração do analito na amostra com o padrão adicionado, C_2 é a concentração do analito na amostra, C_3 é a concentração do padrão adicionado à amostra.

$$R (\%) = \frac{(C_1 - C_2)}{C_3} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Foram estudadas duas amostras de referência certificadas: *Buffalo River Sediment* (NIST 8704) e *Marine Sediment* (NIST 2702).

3.8 Otimização instrumental

3.8.1 F AAS

Dois padrões de cobre, com concentrações de 3,5 e 5,0 mg L⁻¹ foram utilizados para a otimização do equipamento, conforme sugerido no manual do fabricante. Foram otimizados o sistema de nebulização e a posição da pérola de impacto, observando a variação do sinal, de maneira a se obter um máximo de sinal analítico. A vazão do gás, a altura e posição do queimador, foram otimizadas para cada analito. Foram utilizados os gases acetileno (C₂H₂) e óxido nitroso (N₂O), da marca Linde, com 99,7 e 99,5% de pureza, respectivamente, e ar comprimido. O tempo de cada medida foi de 4 s, sendo todas realizadas em triplicata. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco monoelementares, operando a 75% da corrente indicada, conforme sugerido pelo manual do equipamento. Para minimizar erros devido ao sinal de fundo foi utilizado o corretor de fundo de Deutério (D₂) durante as determinações de Cd, Cu, Pb e Zn, mas não para a determinação de Cr, porque este corretor é eficiente para comprimentos de onda de até no máximo 350 nm (SKOOG *et al.*, 2008). Na Tabela 6 são apresentadas as condições experimentais empregadas nos estudos por F AAS.

Tabela 6: Parâmetros para a determinação dos metais estudados por F AAS.

Metais	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Altura do queimador (mm)	Gases	Vazão do gás ^a (L min ⁻¹)
Cd	228,8	0,5	3	7,0	Ar/C ₂ H ₂	1,2
Cr	357,8	0,5	6	8,0	N ₂ O/C ₂ H ₂	4,0
Cu	324,7	0,5	4	7,0	Ar/C ₂ H ₂	1,0
Pb	217,0	0,5	4	7,0	Ar/ C ₂ H ₂	1,1
Zn	213,8	0,2	5	7,0	Ar/ C ₂ H ₂	1,0

^a Vazão do C₂H₂

3.8.2 GF AAS

A determinação de Cd e Pb foi realizada por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), nos comprimentos de onda de 228,8 nm (Cd) e de 217,0 nm (Pb), ambos com fenda espectral de 0,5 nm. A corrente das lâmpadas utilizadas foi de 3 mA para Cd e de 4 mA para Pb. A radiação de fundo foi corrigida com a

utilização do corretor de fundo de Deutério (D_2). Os sinais de absorbância foram registrados em área integrada, para eliminar possíveis erros na medida causados por efeitos cinéticos durante a atomização. O gás de purga utilizado foi o argônio comercial, marca *White Martins*, com 99,99% de pureza. A vazão do gás foi interrompida durante a atomização para aumentar o tempo de residência da nuvem atômica na zona de observação.

As condições iniciais do programa de aquecimento foram verificadas no manual do equipamento. As temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram estabelecidas através da construção de curvas de área de pico *versus* temperatura. Para isso, foram utilizados padrões de $5 \mu\text{g L}^{-1}$, diluídos automaticamente a uma concentração de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ (para Cd) e de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ (para Pb), conforme recomendado pelo fabricante. O diluente e o branco utilizados foram uma solução de HNO_3 0,1 % v/v. O volume total de solução inserida no forno foi de 20 μL , nos estudos sem modificador químico, e de 30 μL na presença deste. Os copos do amostrador automático utilizados foram previamente descontaminados em banho ácido (HNO_3 10% v/v) e o frasco de lavagem do amostrador automático foi preenchido com HNO_3 0,1 % v/v para evitar adsorção das soluções, principalmente dos modificadores sobre o capilar. As medidas foram realizadas em triplicata. Para a construção das curvas de pirólise e atomização a temperatura foi variada em incrementos de 100 °C. Na Tabela 7, estão as condições de aquecimento do forno.

Tabela 7: Programa de aquecimento do forno para a determinação de Cd e Pb.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)	Medida
Secagem	100	10	30	0,2	Não
Pirólise	600*	150	20	0,2	Não
Atomização	900*	0	3	-	Sim
Limpeza	2500	0	3	0,2	Não

*As temperaturas de pirólise e atomização foram variadas para construção das curvas.

As curvas de pirólise e atomização foram construídas com e sem a presença de modificador químico. Os experimentos empregando modificadores basearam-se nos trabalhos

de FILGUEIRAS *et al.* (2001), SILVA (2004) e BORGES *et al.* (2003). De acordo com os trabalhos desses autores, empregou-se nessa investigação uma mistura contendo 15 µg de Pd e 10 µg de Mg como modificador químico. O manual do equipamento indica a utilização de 50 µg de Mg na determinação de Cd, e 10 µg de Pd ou 20 µg de Mg na determinação de Pb. Esses modificadores foram também estudados nessas condições. As soluções dos modificadores foram preparadas considerando as massas necessárias destes, o volume de modificador adicionado no tubo (10 µL) e o volume total (30 µL). Já as curvas de pirólise e atomização na matriz foram construídas utilizando uma amostra preparada conforme o Método 10. Esta amostra foi diluída 10 vezes para garantir um sinal analítico adequado e as curvas foram estudadas observando a variação do sinal da própria amostra. O estudo foi realizado sem modificador e posteriormente com uma mistura de modificadores (contendo 15 µg de Pd e 10 µg de Mg). As condições empregadas na otimização das temperaturas de pirólise e atomização estão na Tabela 8.

Tabela 8: Temperaturas estudadas para pirólise e atomização (°C).

Elemento	Modificadores	Curva de pirólise	T _{at} fixa ^a	Curva de atomização	T _{pir} fixa ^b
Cd	Nenhum	300 a 900	1000	700 a 1100	500
	Pd e Mg	300 a 1000	1000	900 a 1300	800
	Mg	300 a 1000	1000	700 a 1200	600
Cd na matriz	Nenhum	200 a 800	1000	700 a 1100	500
	Pd e Mg	200 a 700	1000	700 a 1400	500
	Pd e Mg (Amostra fortificada)	200 a 1000	1000	700 a 1100	800
Pb	Nenhum	500 a 1100	1200	900 a 1400	800
	Pd e Mg	500 a 1400	1500	1300 a 1900	1200
	Pd	500 a 1300	1500	1400 a 1900	900
	Mg	500 a 1200	1500	1000 a 1600	1000
Pb na matriz	Nenhum	600 a 1000	1200	800 a 1300	800
	Pd e Mg	600 a 1200	1200	1100 a 1600	1000

^aT_{at} = temperatura de atomização, ^bT_{pir} = temperatura de pirólise.

3.9 Determinação de Cr, Cu, Zn Cd e Pb por F AAS e GF AAS

Todas as amostras obtidas nos procedimentos de extração foram analisadas por F AAS para a determinação de Cu, Cr, Pb e Zn. As determinações de Cd e Pb por GF AAS foram realizadas após obter as melhores condições de aquecimento do forno com as curvas de pirólise e atomização. Foram analisadas por GF AAS, as amostras preparadas conforme o Método 3050B modificado e as amostras obtidas com Método 10, diluídas 10 vezes.

3.10 Aplicação do método

O método de extração desenvolvido (Método 10) foi aplicado para a análise das seis amostras de sedimento coletadas na bacia do Rio Doce (Tabela 2) no período de agosto de 2006 a janeiro de 2008 e também para a análise das duas amostras provenientes do Córrego Igrejinha (Tabela 3) coletadas em dezembro de 2012.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Método EPA 3050B modificado para digestão de amostras de sedimentos

Os valores obtidos por F AAS utilizando o Método 3050 B modificado foram $91,2 \pm 7,2$; $18,0 \pm 2,4$; $6,80 \pm 0,50$ e $44,9 \pm 6,1$ mg L⁻¹ com a curva analítica externa para Cr, Cu, Pb e Zn, respectivamente, enquanto os valores obtidos por adição de padrão foram $97,2 \pm 2,5$; $19,1 \pm 1,7$; $7,1 \pm 1,3$ e $44,9 \pm 1,0$ mg L⁻¹ para Cr, Cu, Pb e Zn, respectivamente. Realizando o teste *t* a 95% de confiança, foi possível observar que os valores obtidos foram concordantes entre si para todos os analitos investigados, indicando que não houve interferência da mistura ácida utilizada e nem efeito de matriz na determinação por F AAS. Os valores obtidos na adição de padrão foram adotados como valores de referência. As principais limitações do método oficial foram o longo tempo necessário para completar a digestão (aproximadamente 6 h) e a utilização de frascos abertos sob aquecimento, que podem levar a perdas por volatilização, acidentes e contaminações. Foram então propostos novos métodos de extração, com o objetivo de encontrar um método mais vantajoso em relação ao método oficial, principalmente em termos de tempo e volume de reagente.

4.2 Método 1 - Extração em chapa aquecedora

O primeiro procedimento de extração foi baseado no trabalho de POZEBON *et al.* (2004), que utilizaram a mistura ácida de 6 mL de HF + 7 mL de HNO₃ + 3 mL de HCl e com posterior adição de 10 mL de HNO₃ para a extração de metais a partir de amostras de sedimento marinho, com o auxílio de um bloco digestor. Este procedimento foi adaptado para a realização em chapa aquecedora, conforme descrito previamente (item 3.6.2). Os resultados encontrados para Cr, Cu, Pb e Zn, respectivamente, foram $94,2 \pm 4,9$; $17,4 \pm 3,3$; $11,6 \pm 1,7$ e $29,8 \pm 2,2$ mg kg⁻¹, com extrações de 96,9; 91,1; 163 e 66,4%, respectivamente, em relação ao Método 3050B modificado.

Para Cu e Cr a extração foi eficiente, com valores maiores que 90%. Para Pb, a porcentagem de extração foi muito alta (163%), indicando uma possível contaminação externa ao meio reacional, durante o procedimento de extração. Em relação ao Zn, os resultados foram bem menores que o esperado (em torno de 60%), o que pode estar relacionado à baixa eficiência do método em relação a este analito, ou a possíveis efeitos de matriz durante a análise por F AAS.

4.3 Extração assistida por ultrassom

4.3.1 “Mapeamento” do banho de ultrassom

Antes de iniciar os procedimentos de extração assistida por ultrassom foram avaliadas as características do banho de ultrassom estudado. Em banhos de ultrassom, a cavitação acústica não é uniforme, sendo normalmente mais intensa no centro que nas extremidades, pois são nessas regiões que se encontram os transdutores piezoelétricos, responsáveis pela transformação da energia elétrica em energia mecânica.

Nesse sentido, foi então realizado o “mapeamento” do banho de ultrassom com o objetivo de avaliar quais regiões do banho são mais impactadas pelas ondas acústicas. O banho de ultrassom utilizado possui as seguintes dimensões: 22 cm de largura, 29 cm de comprimento, profundidade (considerando o limite máximo de água indicado) de 11,5 cm (sem a bandeja) e 7,5 cm com bandeja. Sabendo que a velocidade v de uma onda sonora em água é de aproximadamente 1500 m s^{-1} e a frequência f do banho de ultrassom é 40 kHz (40000 s^{-1}), utilizando a relação $v = \lambda f$ pode-se calcular o comprimento da onda (λ) ultrassônica, que seria nesse caso, igual a 0,0375 m ou 3,75 cm. Uma melhor eficiência durante a sonicação ocorre quando os tubos estão a uma profundidade n vezes o comprimento de onda, sendo n um número natural. Dessa forma, nos experimentos com radiação ultrassônica o banho foi preenchido com água até 7,5 cm de profundidade (com a bandeja), o que corresponde a duas vezes o comprimento de onda ($n = 2$). Em seguida, as posições de máxima sonicação foram identificadas utilizando-se uma folha de papel alumínio (KRUG, 2010; IX WPA, 2011). De acordo com a Figura 4 foi possível observar que a região central do banho foi a mais impactada pelas ondas ultrassônicas. Apesar de que após 5 min as ondas

também atuam nas laterais do banho, nos experimentos posteriores os tubos foram posicionados na região central.



Figura 4: “Mapeamento” do banho de ultrassom.

4.3.2 Extração em etapa única e extração em duas etapas

Na Tabela 9 estão expressos os resultados obtidos nos experimentos de extração com ultrassom em etapa única (Método 2). As porcentagens de extração foram calculadas considerando o valor obtido com o Método 3050B modificado e adição de padrão como valor de referência.

De modo geral, as melhores extrações foram obtidas na presença de HF, HCl e água régia. A extração com HF apresentou melhores resultados para todos os elementos estudados, indicando que a maior parte dos metais está ligada à fase cristalina de silicatos. A dissolução dos silicatos ocorre na presença de HF conforme descrito pela reação (Equação 6):



O ácido fluorossilícico (H_2SiF_6) pode ser removido na forma de SiF_4 gasoso, por dissolução a quente em sistema aberto, conforme a Equação 7:



Portanto, a utilização de HF é indicada, pois o íon fluoreto é um eficaz ânion complexante, que forma complexos estáveis com uma série de elementos. No entanto, com analitos como As, B, Se, Sb, Ge, Cr, Re, Os e Ru deve-se tomar cuidado para evitar perdas por volatilização (VIEIRA *et al.*, 2005). Além disso, por ser um ácido perigoso e corrosivo, este deve ser manipulado com cautela.

Em relação ao Cu, pode-se esperar que a maior parte deste analito esteja ligada à matéria inorgânica, já que as melhores extrações foram na presença de HF e HCl. A utilização de HNO_3 apresentou menores eficiências de extração para Cr, Cu e Zn, enquanto que a utilização de H_2O_2 resultou em apenas uma pequena extração de Cr, sugerindo a presença de pouca matéria orgânica na amostra. Os resultados obtidos na presença de água demonstram que nenhum dos elementos investigados são facilmente extraídos por este solvente, o que também indica que os analitos estão fortemente ligados ao sedimento. Nenhum dos procedimentos foi eficiente para a extração de Pb, já que todas as amostras analisadas por F AAS não apresentaram sinal de absorbância. Para melhorar a eficiência de extração dos analitos foram propostos procedimentos utilizando mais de uma etapa de extração.

Após a realização dos primeiros testes, foram feitas novas extrações com base nos trabalhos de VÄISÄNEN *et al.* (2002) e BINGÖL & AKÇAY (2005). O procedimento proposto neste trabalho envolveu duas etapas, a primeira com HF, já que este se mostrou significativo na extração realizada anteriormente, e a segunda usando energia ultrassônica, após a adição de água régia. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9 (Método 3), todos os experimentos apresentaram praticamente os mesmos resultados para Cu (aproximadamente $16,0 \text{ mg kg}^{-1}$) mesmo quando apenas o HF foi utilizado. A mistura de HF e água régia apresentou resultados semelhantes para Cr (em torno de $90,0 \text{ mg kg}^{-1}$) e para Zn

(em torno de 28,0 mg kg⁻¹) independente da concentração de água régia utilizada. No experimento realizado utilizando apenas água como agente extrator, o Cr apresentou uma pequena porcentagem de extração. Novamente, não foi possível quantificar Pb em nenhum dos estudos realizados.

Tabela 9: Resultados obtidos por F AAS após as extrações com os Métodos 2 e 3.

	Reagentes/ Procedimento	Cr		Cu		Zn	
		Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração ^c	Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração	Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração
Método 2	HF – ^a US	60,8 ± 4,0	62,6	14,8 ± 0,9	77,5	28,1 ± 0,3	62,6
	HCl – US	54,9 ± 0,5	56,5	12,8 ± 1,4	67,0	16,5 ± 0,9	36,7
	^b A R – US	31,7 ± 2,9	32,6	9,5 ± 1,3	49,7	14,8 ± 0,1	33,0
	HNO ₃ – US	11,1 ± 1,9	11,4	3,3 ± 0,5	17,3	-	-
	H ₂ O ₂ – US	9,3 ± 1,5	9,6	-	-	-	-
	H ₂ O – US	-	-	-	-	-	-
Método 3	HF (em chapa)	78,6 ± 3,8	80,9	16,1 ± 0,1	84,3	27,6 ± 1,7	61,5
	HF, A R 25%	95,9 ± 4,4	98,7	16,1 ± 2,0	84,3	28,0 ± 3,8	62,4
	HF, A R 50%	93,4 ± 2,9	96,1	15,6 ± 1,2	81,7	28,1 ± 4,0	62,6
	HF, A R 100%	89,6 ± 4,9	92,2	15,7 ± 1,9	82,2	30,5 ± 2,6	67,9
	H ₂ O	1,9 ± 0,3	2,0	-	-	-	-

^aUS = ultrassom, ^bA R = água régia, ^ccalculada em relação aos resultados obtidos com o método 3050B modificado (item 4.1)

4.3.3 Extração assistida por ultrassom + vortex

Nos procedimentos anteriores, foi observada a sedimentação das amostras, permitindo assim que os reagentes estivessem em contato apenas com a superfície do sedimento. Segundo VÄISÄNEN *et al.* (2002), a agitação das amostras em intervalos regulares permite uma melhor ação da solução extratora. Dessa forma, foi utilizado um agitador do tipo Vortex para garantir a homogeneidade da mistura, evitar a sedimentação da amostra e aumentar a eficiência da extração. Este procedimento foi realizado com HF, que se mostrou importante durante as extrações anteriores e água régia diluída (50% v/v).

Para avaliar se a etapa inicial em chapa era dispensável, foi realizada apenas a extração por ultrassom. As concentrações obtidas no Método 4 estão na Tabela 10. Apesar de apresentar resultados semelhantes para Cu, esses valores foram muito baixos comparados com os obtidos para Cr e Zn através do Método 3. Assim, concluiu-se que a etapa inicial em chapa aquecedora é realmente relevante no processo de extração dos analitos. Na Tabela 10, estão também os resultados obtidos conforme o Método 5, com o uso de vortex. Outro fator estudado foi a temperatura através do Método 6. Utilizando o aquecimento do banho de ultrassom (60 °C), para todos os analitos, o uso de maior temperatura durante o processo de extração usando sonicação, gerou melhores resultados (Tabela 10). Novamente não foi possível quantificar Pb em nenhum dos estudos realizados.

Tabela 10: Resultados obtidos por F AAS após as extrações com os Métodos 4, 5 e 6.
Reagentes: HF e água régia (50% v/v).

	Cr		Cu		Zn	
	Concentração (mg kg ⁻¹)	% de extração	Concentração (mg kg ⁻¹)	% de extração	Concentração (mg kg ⁻¹)	% de extração
Método 4	64,4 ± 4,8	66,3	16,4 ± 1,2	85,7	25,2 ± 3,2	59,1
Método 5	97,5 ± 2,7	100,3	13,2 ± 1,8	69,1	27,0 ± 4,3	60,1
Método 6	101,5 ± 3,9	104,4	16,7 ± 0,2	87,4	30,3 ± 2,1	67,5
Método 6*	97,0 ± 4,8	99,8	17,5 ± 0,9	91,6	46,0 ± 1,0	102,5

* Adição de padrão

Realizando testes de adição e recuperação para o Método 6, os valores de recuperação encontrados foram 95,0; 93,5 e 110,2% no nível baixo e 93,7; 87,2 e 92,0% no nível alto, para Cr, Cu e Zn, respectivamente. Empregando o método das adições de padrão para todos os analitos foram encontrados valores similares para Cr e Cu (Tabela 10), tanto com a curva analítica como com a adição de padrão. Já para o Zn, o valor obtido na adição de padrão (46,0 mg kg⁻¹) foi maior do que o encontrado com curva analítica (30,3 mg kg⁻¹), o que indica que a amostra preparada conforme o Método 6 apresenta efeito de matriz na determinação de Zn

por F AAS. Apesar das boas recuperações encontradas no estudo de adição e recuperação, o método não se mostrou adequado para Zn em relação ao estudo da adição de padrão.

Em relação às porcentagens de extração, o método desenvolvido com a utilização de HF e água régia, com chapa aquecedora e ultrassom se mostrou eficiente para a extração de Cr e Cu, mas com baixa eficiência para o Zn. Portanto, foram estudados novos métodos de extração, visando obter um método de extração mais efetivo e com menores interferências para este analito.

4.3.4 Testes para a determinação de Pb

Como nenhum dos procedimentos de extração realizados até o momento apresentaram sinal para o Pb, foram realizados dois testes para verificar a presença de possíveis interferências durante a análise das amostras por F AAS. Conforme sugerido por WELZ (1985) e por NETO (1996), para eliminar interferências na determinação de Pb por F AAS, pode-se trocar o comprimento de onda, ou utilizar uma chama mais quente, como a de óxido nitroso/acetileno. Assim, novas amostras foram preparadas conforme o Método 3 (com HF e água régia 50% v/v) e analisadas em outro comprimento de onda (283,3 nm) e com chama de óxido nitroso/acetileno (vazão do gás 4,0 L min⁻¹). No primeiro teste (em um comprimento de onda menos sensível), todos os valores de concentração encontrados foram negativos, indicando que as amostras estavam abaixo do limite de detecção instrumental. No segundo teste, com a chama de óxido nitroso e acetileno, as amostras analisadas também não apresentaram sinal analítico. Como não foi possível quantificar Pb na amostra de sedimento investigada, optou-se por fazer a determinação deste elemento por GF AAS, juntamente com o Cd, na segunda etapa deste trabalho (item 4.6).

4.3.5 Extração com HF, HNO₃ e H₂O₂

A mistura de reagentes HNO₃, H₂O₂ e HF, na proporção de 4:2:2 mL foi proposta por PANTUZZO *et al* (2009) para extração de As a partir de resíduos de mineração, com digestão

em forno de microondas. Realizando o procedimento de extração com essa mistura e com ultrassom, foram obtidos os seguintes valores: $58,5 \pm 5,5$; $14,4 \pm 1,2$ e $24,9 \pm 3,4$ mg kg⁻¹ para Cr, Cu e Zn, respectivamente. Foram obtidas baixas porcentagens de extração para Cr e Zn (em torno de 60%), enquanto para Cu, este valor foi em torno de 75%. Portanto, este método não se mostrou adequado.

4.3.6 Extração com HF, HNO₃ e HCl

Novas misturas de reagentes foram testadas (Método 8), desta vez realizando uma associação entre os procedimentos de extração em chapa e ultrassom. Como foram observados bons resultados com HF anteriormente, este reagente foi utilizado na primeira etapa em chapa. Os ácidos HCl e HNO₃ foram usados na segunda etapa no banho de ultrassom. Nestes procedimentos foram observadas extrações eficientes para todos os metais (Tabela 11). No entanto, a mistura com HF e HCl, ao contrário do observado com os métodos anteriores, foi eficiente para o Zn, gerando um resultado bem próximo ao obtido com o Método 3050B modificado (em torno de 100%). Dessa forma, uma nova proporção da mistura ácida foi testada, aumentando o volume de HF para 8 mL. Nesse caso, a porcentagem de extração foi em torno de 100% para Cr, a quantidade extraída de Cu praticamente não se alterou, mas em relação ao Zn, houve uma diminuição da porcentagem de extração em relação ao experimento anterior (de 100 para 78%).

O procedimento foi também realizado eliminando a etapa inicial em chapa aquecedora (Método 9), reduzindo assim o risco de contaminação, de perdas por volatilização e o tempo total do procedimento pela metade. Neste caso, a porcentagem de extração de Cr foi em torno de 80%, sem mudanças significativas nos resultados de Cu e Zn. No procedimento utilizando o mesmo volume de cada ácido, ou seja, 5 mL de HF e 5 mL de HCl, foram observados praticamente os mesmos resultados. Neste momento, o volume ideal de cada ácido utilizado se apresentou como um fator crítico para obter altas porcentagens de extração (acima de 90%) para todos os analitos simultaneamente. Dessa forma, o procedimento utilizando a mistura de HF e HCl no ultrassom foi escolhido para uma otimização multivariada a fim de obter um

refinamento do método proposto, devido aos resultados obtidos até então, à facilidade do procedimento, ao pequeno volume de ácido e uso de condições menos drásticas.

Tabela 11: Resultados obtidos por F AAS após as extrações com os Métodos 8 e 9.

	Reagentes	Cr		Cu		Zn	
		Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração	Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração	Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração
Método 8	HF, HCl, HNO ₃ (2:2:2 mL)	85,1 ± 3,0	87,6	14,8 ± 0,4	77,5	33,8 ± 2,7	75,3
	HF e HCl (2:5 mL)	81,5 ± 4,4	83,8	15,0 ± 2,4	78,5	45,2 ± 3,7	100,7
	HF e HCl (8:5 mL)	99,5 ± 8,3	102,4	14,5 ± 0,9	75,9	35,1 ± 0,5	78,2
Método 9	HF e HCl (8:5 mL - US)	77,5 ± 6,0	79,7	13,9 ± 1,0	72,8	35,1 ± 2,4	78,2
	HF e HCl (5:5 mL - US)	78,1 ± 6,6	80,3	15,1 ± 0,7	79,1	34,2 ± 1,6	76,2

4.4 Planejamento fatorial fracionário

O uso de um planejamento fatorial é uma ferramenta útil quando se deseja estudar os efeitos de todas as variáveis simultaneamente e avaliar os efeitos de interação entre elas. Um planejamento fatorial completo necessita de 2^k ensaios para sua execução, sendo k o número de variáveis. Sua principal desvantagem é o grande número de ensaios a serem realizados a cada variável estudada. Em planejamentos com $k > 4$, os efeitos de altas ordens normalmente não são significativos (NETO *et al.*, 2001). Dessa forma, a realização de ensaios para estimar estes efeitos pode ser irrelevante. Com os planejamentos fatoriais fracionários é possível obter informações sobre os efeitos mais importantes, e na maioria dos casos, chegar às mesmas conclusões que em um fatorial completo, realizando um número menor de experimentos (TEÓFILO & FERREIRA, 2006). Neste trabalho, foi utilizado um planejamento fracionário do tipo 2_v^{5-1} (meia fração), com o objetivo de obter todos os efeitos principais e todos os possíveis efeitos de interação realizando 16 ensaios mais uma triplicata no ponto central.

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados obtidos após a realização do planejamento.

Tabela 12: Resultados obtidos com o planejamento fatorial por F AAS.

Experimento	Cr		Cu		Zn	
	Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração	Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração	Concentração (mg kg ⁻¹)	% extração
1	103,4	106,4	18,56	97,17	30,90	68,82
2	39,22	40,35	14,17	74,19	21,84	48,64
3	113,3	116,6	18,16	95,08	35,84	79,82
4	62,87	64,68	13,90	72,77	24,24	53,99
5	95,10	97,84	15,47	80,99	33,85	75,39
6	55,87	57,48	14,01	73,35	22,23	49,51
7	91,87	94,52	16,89	88,43	46,65	103,9
8	51,13	52,60	12,25	64,14	24,28	54,08
9	114,9	118,2	16,93	88,64	29,01	64,61
10	69,60	71,60	13,91	72,83	23,71	52,81
11	96,83	99,62	19,20	100,5	41,33	92,05
12	39,35	40,48	14,17	74,19	25,03	55,75
13	89,14	91,71	17,79	93,14	34,22	76,21
14	83,32	85,72	11,79	61,73	23,35	52,00
15	104,3	107,3	14,23	74,50	42,16	93,90
16	84,88	87,33	11,78	61,68	27,30	60,80
0	55,20	56,79	14,48	75,81	29,12	64,86
0	54,11	55,67	14,50	75,92	28,33	63,10
0	57,87	59,54	14,52	76,02	28,61	63,72

Num planejamento fatorial assume-se que as variáveis experimentais e as interações entre elas influenciam na resposta obtida. Utilizando operações matriciais, com a matriz de coeficientes **X** (Tabela 13) e a matriz resposta **y** (Tabela 14), obtida experimentalmente, foram tratados os dados do planejamento. Na matriz X, a coluna correspondente à quinta variável (**5**) foi obtida a partir da multiplicação de todas as outras, ou seja, **1234**. Utilizando o planejamento fatorial fracionário 2_v^{5-1} (quinta ordem) com triplicatas no ponto central, foi obtida a relação **5 = 1234**, chamada de **gerador** de um planejamento fracionário. Este tipo de modelo fracionário é interessante porque os principais efeitos são confundidos com interações

de quarta ordem (as quais normalmente possuem baixa significância), e não há confusão entre as interações de segunda ordem. Assim, os coeficientes para o efeito de **123** têm os mesmos sinais de **45**, ou seja, os efeitos estimados por estas duas interações serão os mesmos (serão confundidos) chamados de pseudônimo um do outro (TEÓFILO & FERREIRA, 2006; PIOVEZAN *et al.*, 2010).

Tabela 13: Matriz de coeficientes X.

Média	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₁ X ₅	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₂ X ₅	X ₃ X ₄	X ₃ X ₅	X ₄ X ₅
1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1
1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1
1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1
1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1
1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1
1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1
1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 14: Matriz y para cada analito. Concentração em mg kg⁻¹ determinada por F AAS.

Cr	Cu	Zn
103,4	18,56	30,90
39,22	14,17	21,84
113,3	18,16	35,84
62,87	13,90	24,24
95,10	15,47	33,85
55,87	14,01	22,23
91,87	16,89	46,65
51,13	12,25	24,28
114,9	16,93	29,01
69,60	13,91	23,71
96,83	19,20	41,33
39,35	14,17	25,03
89,14	17,79	34,22
83,32	11,79	23,35
104,3	14,23	42,16
84,88	11,78	27,30
55,20	14,48	29,12
54,11	14,50	28,33
57,87	14,52	28,61

Os efeitos de cada variável no sistema estudado foram calculados multiplicando a matriz transposta de **X** pela matriz **y**. Na matriz resultante **X^ty**, o primeiro valor foi dividido por 2^k + 3 (triplicata do ponto central) e os demais por 2^{k-1}. Na Tabela 15 estão os resultados obtidos para os efeitos observados para as variáveis estudadas e suas interações de ordem principal e secundária.

Para verificar a significância dos efeitos, o valor de t foi multiplicado pelo erro padrão do efeito (E), conforme a equação 8.

$$E = t \cdot ((X^t X)^{-1} S^2)^{1/2} \quad (\text{Equação 8})$$

Tabela15: Efeitos observados para as variáveis e suas interações. S = sim, N = não.

Interações	Cr	Significante?	Cu	Significante?	Zn	Significante?
Média	77,0		15,1		30,1	
Massa	-40,3	S	-3,9	S	-12,7	S
HF	-0,7	N	-0,3	S	6,0	S
HCl	2,0	N	-1,8	S	2,8	S
Tempo	8,7	S	-0,5	S	0,8	S
Temperatura	1,7	N	1,1	S	1,9	S
Massa/HF	-1,7	N	-0,2	S	-3,5	S
Massa/HCl	14,0	S	0,3	S	-2,2	S
Massa/Tempo	8,3	S	-0,2	S	0,9	N
Massa/temperatura	13,3	S	-0,8	S	-1,2	S
HF/HCl	2,9	N	-0,7	S	0,7	S
HF/tempo	-7,1	S	- 2,8 x 10 ⁻³	N	0,4	S
HF/temperatura	5,4	S	-0,4	S	1,2	S
HCl/tempo	8,2	S	-0,3	S	-0,8	S
HCl/temperatura	-4,8	N	0,6	S	-0,2	S
Tempo/temperatura	-2,1	N	0,3	S	-0,2	N

As variáveis que se mostraram mais importantes para o sistema estudado foram massa e tempo, as quais foram significantes para todos os metais investigados. O efeito da variável X_1 apresentou sinal negativo, ou seja, o aumento da massa de sedimento provoca uma queda na eficiência da extração. Isso está relacionado com a proporção de massa e volume de ácido, pois uma menor massa pode ser atacada de modo mais eficiente pela mistura de ácidos. Apesar de ser este o comportamento esperado para a variável massa, através da realização do planejamento e da análise do efeito da massa no sistema estudado, foi possível comprovar com representatividade estatística que o uso de massas pequenas influencia positivamente no resultado da extração. Em relação ao tempo, para Cr e Zn, o aumento do tempo de sonicação promove uma maior eficiência da extração, permitindo o contato mais intenso da mistura ácida com o sedimento. Já a extração de Cu, deve ser cineticamente favorável, pois o aumento do tempo não incrementou a resposta analítica, conforme indicado pelo sinal negativo do efeito desta variável para este metal. Por outro lado, a variável X_5 , temperatura durante a sonicação, apresenta sinal positivo para todos os analitos, indicando que o aumento da mesma contribui para uma melhor extração. A interação entre as variáveis massa e temperatura também se mostrou significativa. Esta interação possui efeito sinérgico para a extração do Cr, ou seja, o aumento de ambas intensifica o processo de extração, enquanto que o efeito

observado é antagônico para Cu e Zn, ou seja, influencia de modo negativo no processo. A temperatura é uma variável importante, pois conforme observado por FILGUEIRAS *et al.* (2000), quando a temperatura está em torno de 50 °C durante a sonicação, a eficiência da extração é favorecida devido ao aumento do número de núcleos de cavitação acústica no sistema sólido-líquido. A utilização de temperaturas superiores não é recomendada, pois a medida que a temperatura se aproxima do ponto de ebulição do líquido, a sonicação se torna ineficaz como resultado da diminuição da tensão superficial e aumento da pressão de vapor dentro das microbolhas, causando uma diminuição da onda de choque (FILGUEIRAS *et al.*, 2000). A temperatura da água do banho de ultrassom deve ser monitorada durante o experimento, uma vez que foi observado um aumento de aproximadamente 10 °C após 2 horas de sonicação.

A análise de componentes principais (PCA) é uma forma adequada para discutir os resultados obtidos em conjunto no planejamento fatorial para otimizar a extração de Cr, Cu e Zn. Este tipo de análise é importante, uma vez que apresenta a imagem global, para a extração de três metais. Assim, a condição experimental tem flexibilidade em função do analito. Na Figura 5 é apresentado um gráfico de *scores* para o planejamento fatorial, sendo a primeira componente principal responsável por 95% de variância explicada. No gráfico de *scores*, o qual está relacionado com cada ensaio realizado, pode-se observar 6 agrupamentos e 4 valores isolados (7, 9, 11 e 15). Os agrupamentos podem ser considerados insignificantes, uma vez que os resultados de extração apresentados foram baixos. Por outro lado, os experimentos 7, 9 e 11 correspondem às condições que resultaram em valores máximos para a extração de Cr, Cu e Zn dentro do intervalo experimental estudado. O experimento 15 é a condição na qual Cr e Zn apresentaram valores relevantes de extração. Além disso, a resposta obtida pelo experimento 11 é muito interessante, pois é a condição na qual os três metais apresentaram maiores valores de extração. Portanto, esta condição foi escolhida como a condição de extração ótima.

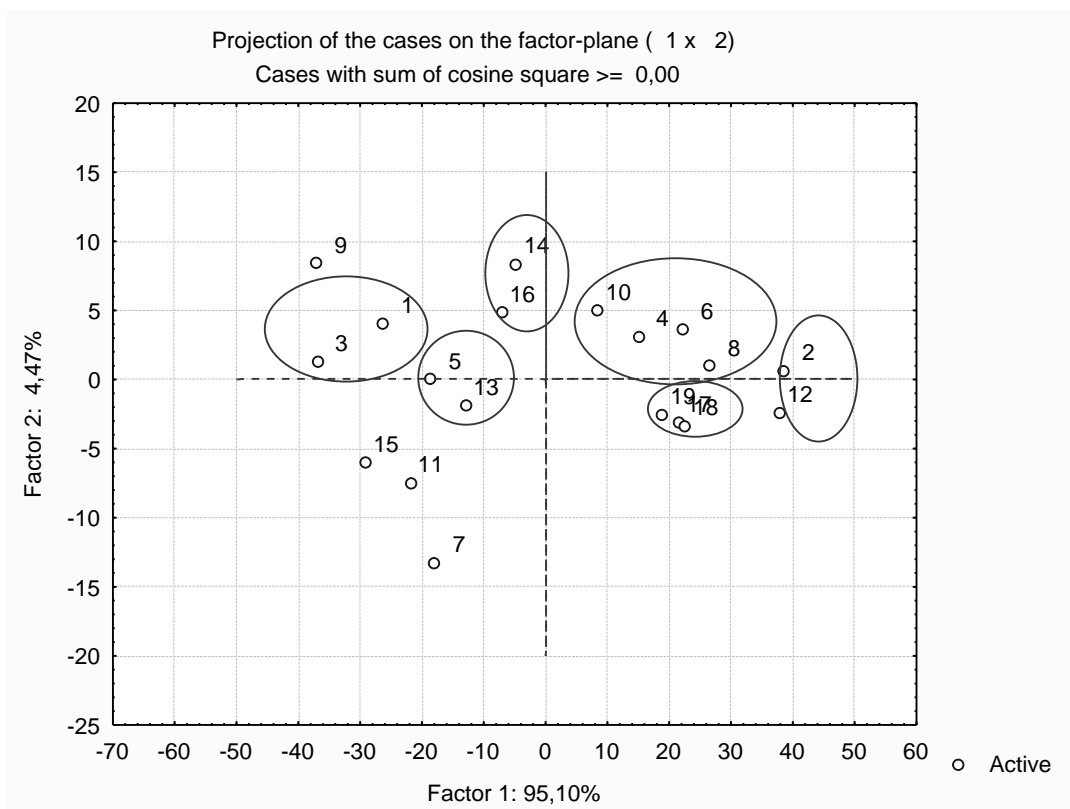


Figura 5: Gráfico de *scores* para os resultados do planejamento fatorial 2_v^{5-1} .

Segundo o gráfico de *loadings* mostrado na Figura 6 apenas os experimentos localizados à esquerda do zero apresentaram resultados significativos para os analitos. Em relação ao Cu e ao Zn, os experimentos 14 e 16 se encontram numa região na qual a extração é influenciada negativamente, uma vez que estes procedimentos correspondem a resultados com baixa porcentagem de extração. Quanto ao Cr, os experimentos localizados no sentido negativo (9, 3, 1, 5, 13, 15, 11 e 7), correspondem a procedimentos com altas porcentagens de extração para este analito (acima de 90% em todos os casos). Nessa região se encontra o procedimento 11, o qual, conforme dito anteriormente, apresentou os melhores resultados para a extração simultânea de Cr, Cu e Zn.

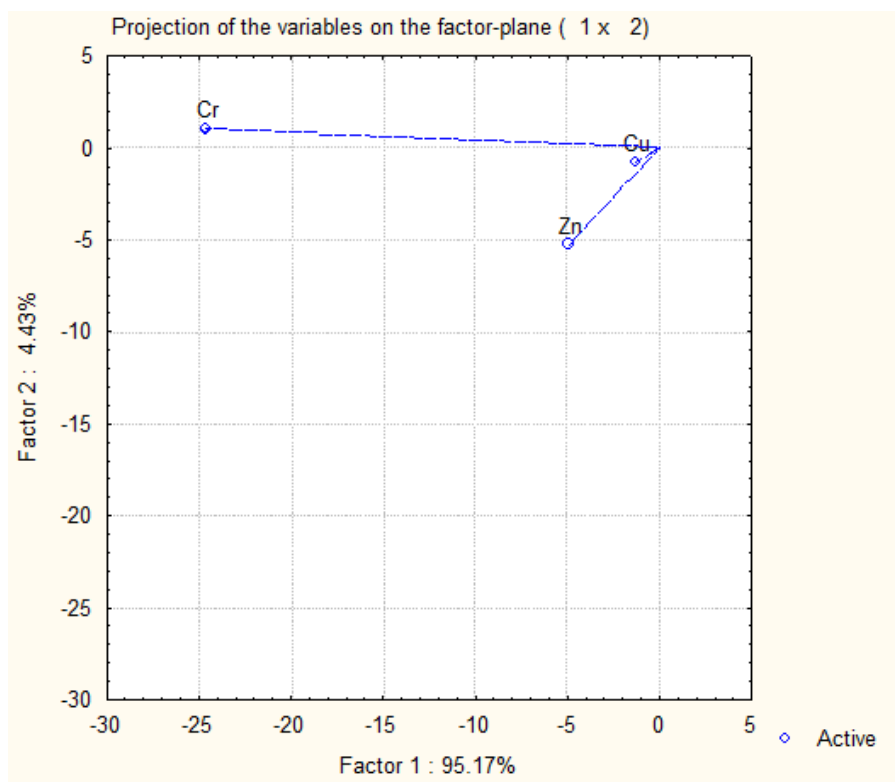


Figura 6: Gráfico de *loadings* para os resultados do planejamento fatorial 2_v^{5-1} .

No que diz respeito à proporção dos ácidos estudados, o experimento 7 apresentou bons resultados, com igual volume de HF e HCl (7:7 mL). Este experimento foi repetido e os valores encontrados em relação ao método considerado como padrão ficaram em média, em torno de 80%. Portanto este procedimento pode ser utilizado em experimentos que não requerem uma extração total dos analitos. Já o experimento 11 apresentou de modo geral, os melhores resultados para Cr, Cu e Zn: 96,8; 19,2 e 41,3 mg kg⁻¹ (99,6; 100,5 e 92,1% de extração), respectivamente, utilizando a mistura de 7 mL de HF e 3 mL de HCl. Este ensaio foi repetido em triplicata e os valores encontrados foram 93,9 ± 1,3; 16,9 ± 1,7 e 40,3 ± 3,2 mg kg⁻¹, para Cr, Cu e Zn, respectivamente.

Com o objetivo de investigar possíveis efeitos de matriz foram realizados estudos empregando o método das adições de padrão para todos os analitos nas amostras preparadas conforme o experimento 11. Utilizando essa estratégia foram encontrados os valores 93,1 ± 2,2; 18,2 ± 1,1 e 40,9 ± 1,0 mg kg⁻¹, para Cr, Cu e Zn, respectivamente. Foram obtidos valores

similares para todos os analitos, tanto com a curva analítica como com a adição de padrão. Para comparação dos resultados obtidos foi aplicado o teste *t*. Os valores obtidos para Cr, Cu e Zn foram concordantes, a 95% de confiança.

Os resultados obtidos utilizando o experimento 11 foram também comparados estatisticamente com os resultados obtidos através do Método 3050B modificado, utilizando o teste *t*. Os resultados foram concordantes a 95% de confiança. Dessa forma, com o uso do planejamento fatorial fracionário foi possível estudar um número considerável de variáveis simultaneamente (massa, volume de HF, volume de HCl, tempo e temperatura), detectar as interações entre as variáveis e obter os níveis ótimos de cada variável, otimizando assim o procedimento de extração. A utilização de ácidos complexantes, tais como, HF e HCl, associados à utilização de radiação ultrassônica permitiu a extração total de Cr, Cu e Zn em amostras de sedimentos de rio. Dentre as vantagens do método proposto em relação ao método oficial, destacam-se o menor volume de ácido, menor tempo, adição de ácidos em uma única etapa, aquecimento a baixa temperatura (60 °C) em frascos fechados, baixo consumo de reagentes químicos, minimizando os riscos de contaminações causadas por etapas sucessivas de manipulação da amostra, além da vantagem do controle de tempo e temperatura durante a sonicação. O procedimento do experimento 11, denominado Método 10 (método otimizado), foi escolhido para ser usado nos demais experimentos.

Para verificar a importância da granulometria da amostra e sua homogeneidade, uma amostra foi também analisada sem a etapa prévia de peneiramento, sendo obtidos os seguintes resultados: $60,6 \pm 14,8$; $10,5 \pm 0,6$ e $34,4 \pm 10,3$ mg kg⁻¹, para Cr, Cu e Zn, respectivamente, com as seguintes porcentagens de extração: 62,3; 55,0 e 76,4%. Os resultados encontrados para Cr e Cu foram significativamente menores do que aqueles obtidos com as amostras de granulometria menor que 106 µm ($93,9 \pm 1,3$; $16,9 \pm 1,7$ e $40,3 \pm 3,2$ mg kg⁻¹, para Cr, Cu e Zn), no Método 10, e com alto valor de desvio padrão relativo para Cr e Zn (em torno de 10% e 12%, respectivamente). Assim, pode-se verificar que o tamanho da partícula influencia no resultado, pois quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial relativa, portanto a mistura ácida pode reagir de modo mais efetivo com o material (SKOOG *et al.*, 2008).

A título de comparação, foi realizado um procedimento (Método 11) com as condições experimentais do Método 10, substituindo o banho de ultrassom pelo agitador vortex. Foram obtidos os valores: $58,5 \pm 5,2$; $15,6 \pm 1,1$ e $36,4 \pm 4,5$ mg kg⁻¹, para Cr, Cu e Zn, respectivamente. As porcentagens de extração encontradas foram iguais a 60,2% para Cr, e em torno de 80% para Cu e Zn (81,7 e 81,1%, respectivamente). Dessa forma, pode-se concluir que o sistema de sonicação é mais eficiente do que o sistema de agitação por vortex, para a extração de Cr, embora para Cu e Zn, os valores de extração em torno de 80%, em alguns casos, possam ser aceitáveis.

4.5 Figuras de mérito do método proposto por F AAS

Os limites de detecção e quantificação encontrados para o Método 10 são apresentados na Tabela 16. O limite de detecção (LD) representa a menor quantidade ou concentração do analito na amostra que pode ser confiavelmente distinguida do ruído do equipamento. Já o limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito presente na amostra que pode ser determinada com recuperação e repetibilidade aceitáveis (HARRIS, 2005). Os limites de detecção do método variaram entre 0,322 a 2,211 mg kg⁻¹, enquanto que os limites de quantificação ficaram na faixa de 1,075 a 7,371 mg kg⁻¹.

Tabela 16: Limite de detecção, limite de quantificação, concentração característica (n = 10) e valores máximos permitidos pela legislação.

Metais	LD inst. ^a (mg L ⁻¹)	LQ inst. (mg L ⁻¹)	LD met. ^b (mg kg ⁻¹)	LQ met. (mg kg ⁻¹)	CONAMA ^c (mg kg ⁻¹)	CONAMA ^d (mg kg ⁻¹)
Cr	0,013	0,044	1,730	5,766	37,3	90
Cu	0,003	0,010	0,375	1,252	35,7	197
Pb	0,017	0,057	2,211	7,371	35	91,3
Zn	0,002	0,008	0,322	1,075	123	315

^ainst. = instrumental; ^bmet.= método; ^cNível 1; ^dNível 2.

A legislação brasileira (resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004) determina os valores máximos permitidos de Cr, Cu, Pb e Zn em sedimentos de água doce

(Tabela 16). O nível 1 se refere a concentrações que raramente causam efeitos biológicos e o nível 2 a concentrações normalmente associadas a efeitos biológicos (Resolução CONAMA, 2004). Todos os limites de detecção e quantificação obtidos foram menores do que os valores permitidos pela legislação, demonstrando a aplicabilidade do método para estudos de poluição por espécies metálicas tóxicas em sedimentos.

Para avaliar a sensibilidade, isto é, a inclinação da curva analítica para um elemento, nas condições dadas, a concentração característica (c_0) é utilizada. Esta é a concentração do analito que corresponde a uma absorção de 1% ou uma absorvância de 0,0044 (WELZ, 1985). Os valores encontrados de concentração característica (Tabela 17) foram semelhantes aos valores sugeridos por WELZ (1985) e pelo manual do equipamento, indicando uma boa sensibilidade na determinação dos metais ao ser utilizada a condição otimizada.

Tabela 17: Valores de concentração característica c_0 , em mg L^{-1} .

Metais	Valores obtidos	Manual	WELZ (1985)
Cr	0,113	0,050	0,040
Cu	0,030	0,033	0,030
Pb	0,070	0,070	0,080
Zn	0,008	0,010	0,010

Conforme o manual do equipamento, as faixas adequadas para a determinação de Cu, Cr, e Zn variam de 0,6 a 6,0; 1,0 a 10 e 0,2 a 2,0 mg L^{-1} , respectivamente. A linearidade das curvas analíticas construídas nessas faixas (com as concentrações indicadas no item 3.1) foi verificada utilizando a análise de variância (ANOVA), para avaliar a significância da regressão e o ajuste do modelo linear, conforme a Tabela 18.

Para verificar a significância da regressão linear o valor de $F_{\text{calculado}}$ (Equação 9) foi comparado com o valor de F_{tabelado} , sabendo que se $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, há uma relação linear entre as variáveis estudadas. Por outro lado, para avaliar a ausência de falta de ajuste de um modelo, o valor de $F_{\text{calculado}}$ (Equação 10) deve ser menor do que o F_{tabelado} .

Tabela 18: Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo pelo método dos mínimos quadrados. n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável x ; $n = \sum n_i$ = número total de medidas; p = número de parâmetros do modelo. O índice i indica o nível da variável x ; o índice j refere-se às medidas repetidas da variável y em um dado nível de x . O segundo somatório das expressões para SQ_{res} , SQ_{ep} e SQ_t vai de $j = 1$ até $j = n_i$. Os outros somatórios vão de $i = 1$ até $i = m$. y_m é a média de todos os valores de y ; y_{im} é a média das determinações repetidas no nível i .

Fonte	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
Modelo	$SQ_{reg} = \sum n_i [(y_e)_i - y_m]^2$	$p - 1$	$MQ_{reg} = SQ_{reg}/(p-1)$
Residual	$SQ_{res} = \sum \sum [y_{ij} - (y_e)_i]^2$	$n - p$	$MQ_{res} = SQ_{res}/(n-p)$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum n_i [(y_e)_i - y_{im}]^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = SQ_{faj}/(m-p)$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum \sum (y_{ij} - y_{im})^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = SQ_{ep}/(n-m)$
Total	$SQ_t = \sum \sum (y_{ij} - y_m)^2$	$n - 1$	

SQ = Soma Quadrática; MQ= Média Quadrática; reg = Regressão; res = Residual; faj = Falta de Ajuste; ep = Erro Puro; t = Total; y_{ij} = Valores Observados; y_e = Valores Previstos.

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{reg}}{MQ_{res}} \quad (\text{Equação 9})$$

$$F_{\text{calculado}} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (\text{Equação 10})$$

De acordo com essas considerações, foram então realizados os cálculos referentes à análise de variância para as curvas analíticas de Cr, Cu e Zn, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 19 a 21. As curvas analíticas e o gráfico de resíduos referentes a cada analito estão apresentados nas Figuras 7 a 12.

Tabela 19: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cr.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F_{tabelado}	$F_{\text{calculado}}$
Modelo	$1,553 \times 10^{-2}$	1	$1,553 \times 10^{-2}$	4,49	$8,312 \times 10^4$
Residual	$2,989 \times 10^{-6}$	16	$1,868 \times 10^{-7}$		
Falta de ajuste	$1,160 \times 10^{-6}$	4	$2,900 \times 10^{-7}$	3,26	1,903
Erro Puro	$1,829 \times 10^{-6}$	12	$1,524 \times 10^{-7}$		
Total	$1,553 \times 10^{-2}$	17	R^2	0,99954	
% de explicação do modelo		99,97	$R^2_{\text{máximo}}$	0,99988	

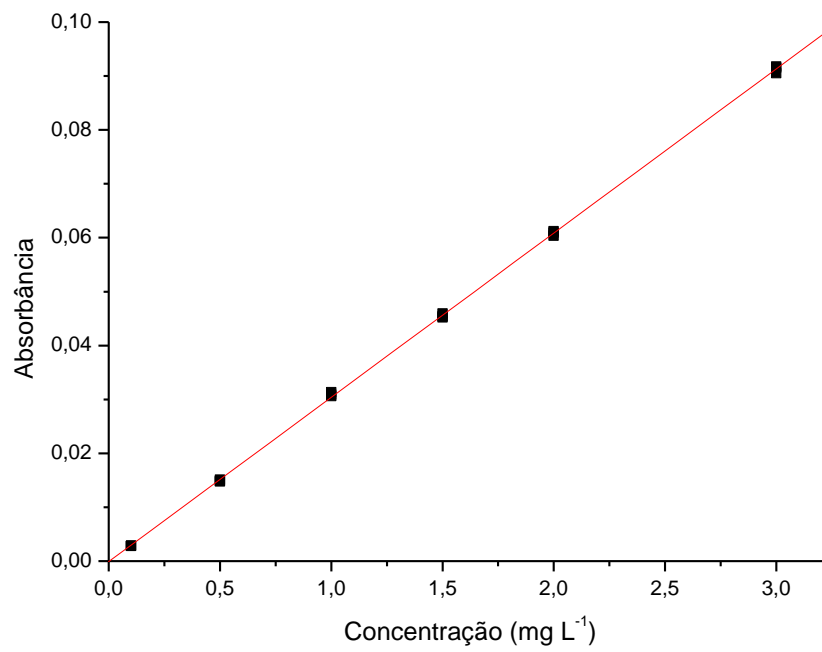


Figura 7: Curva analítica obtida para Cr por F AAS.

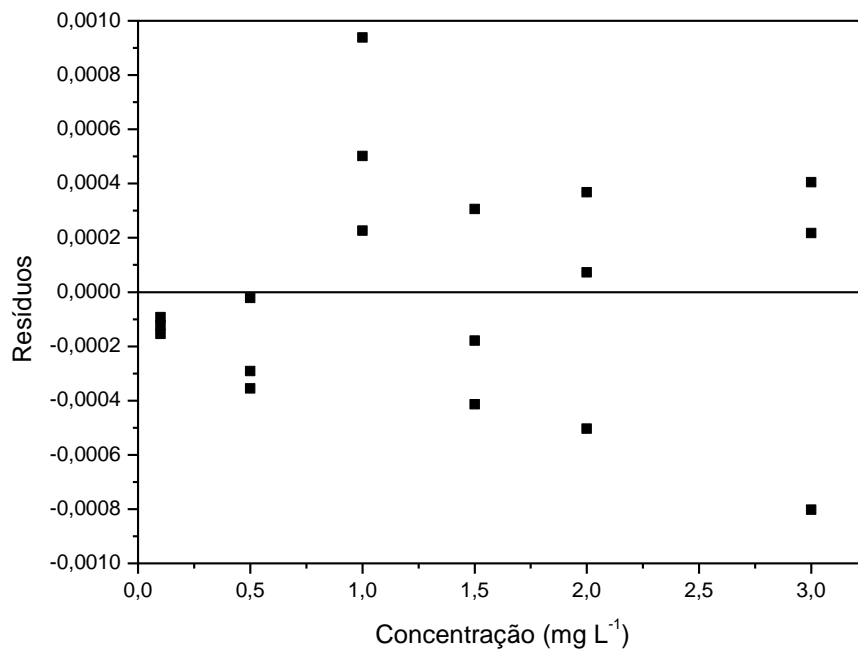


Figura 8: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cr.

Tabela 20: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cu.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$2,236 \times 10^{-1}$	1	$2,236 \times 10^{-1}$	4,49	$2,881 \times 10^4$
Residual	$1,242 \times 10^{-4}$	16	$7,762 \times 10^{-6}$		
Falta de ajuste	$5,541 \times 10^{-5}$	4	$1,385 \times 10^{-5}$	3,26	2,417
Erro Puro	$6,878 \times 10^{-5}$	12	$5,732 \times 10^{-6}$		
Total	$2,237 \times 10^{-1}$	17	R ²	0,99942	
% de explicação do modelo		99,97	R ² _{máximo}	0,99969	

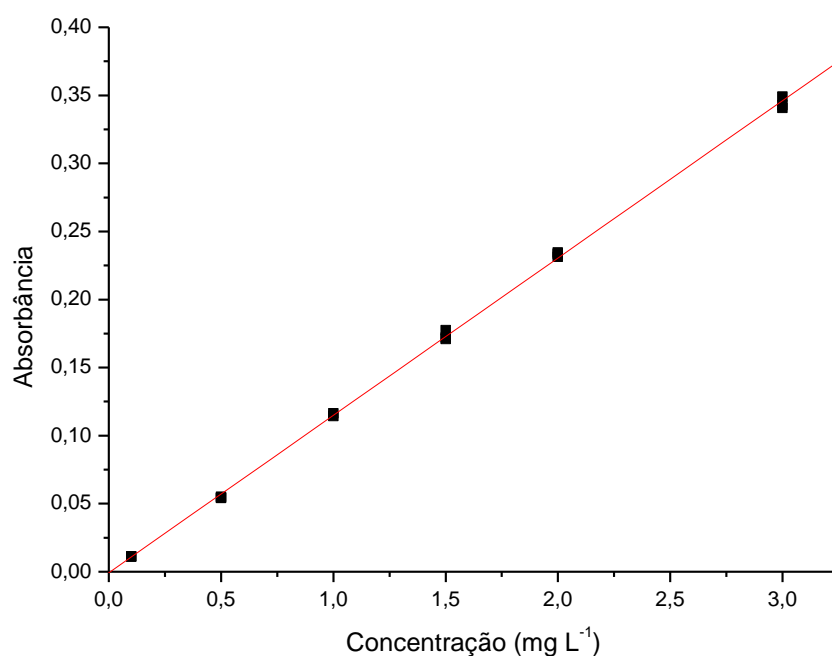


Figura 9: Curva analítica obtida para Cu por F AAS.

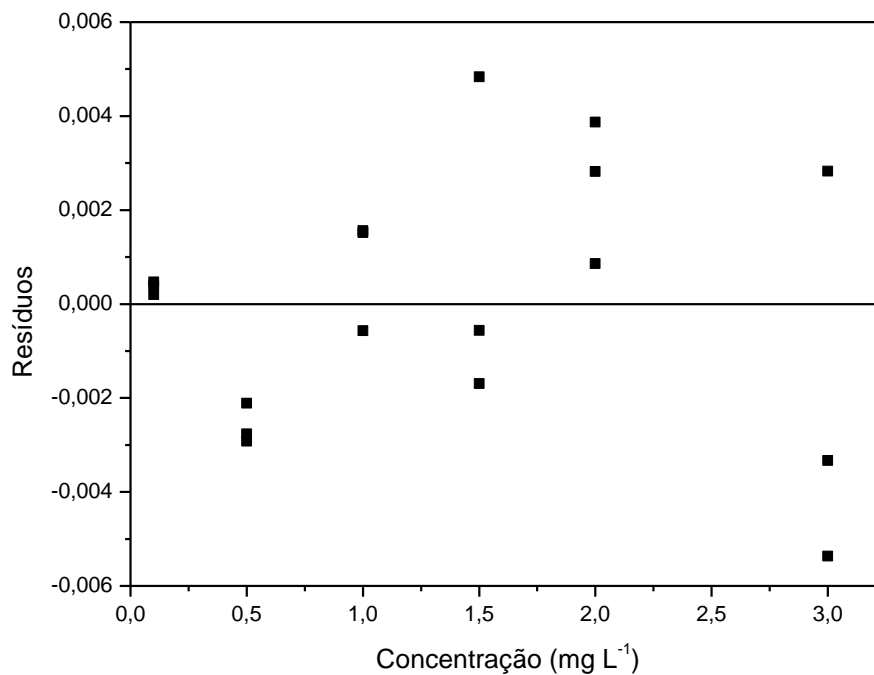


Figura 10: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cu.

Tabela 21: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Zn.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	$1,444 \times 10^{-1}$	1	$1,444 \times 10^{-1}$	4,67	$9,816 \times 10^4$
Residual	$1,9135 \times 10^{-5}$	13	$1,471 \times 10^{-6}$		
Falta de ajuste	$8,132 \times 10^{-6}$	3	$2,711 \times 10^{-6}$	3,71	2,465
Erro Puro	$1,099 \times 10^{-5}$	10	$1,099 \times 10^{-6}$		
Total	$1,451 \times 10^{-1}$	14	R ²	0,99540	
% de explicação do modelo		99,55	R ² _{máximo}	0,99992	

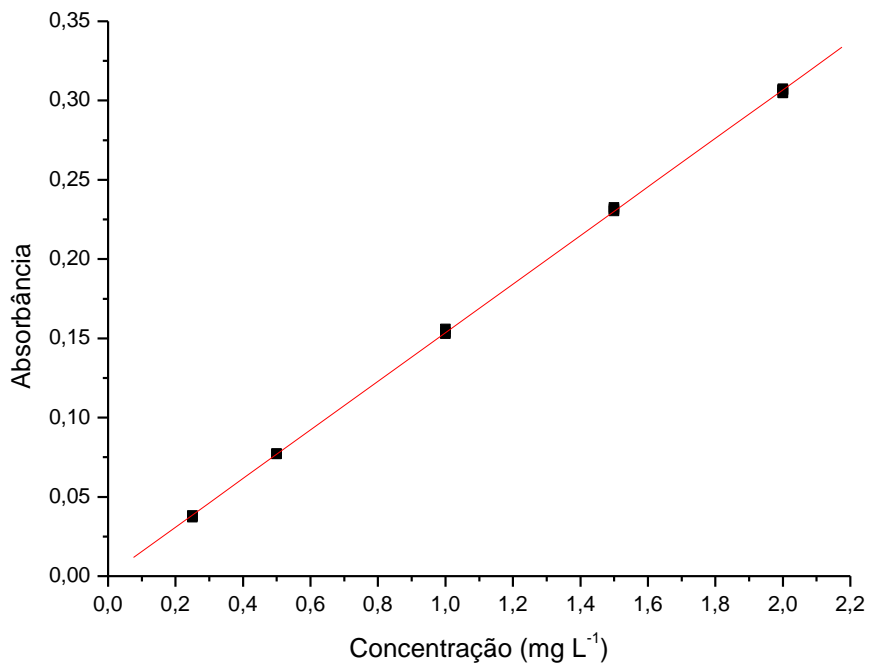


Figura 11: Curva analítica obtida para Zn por F AAS.

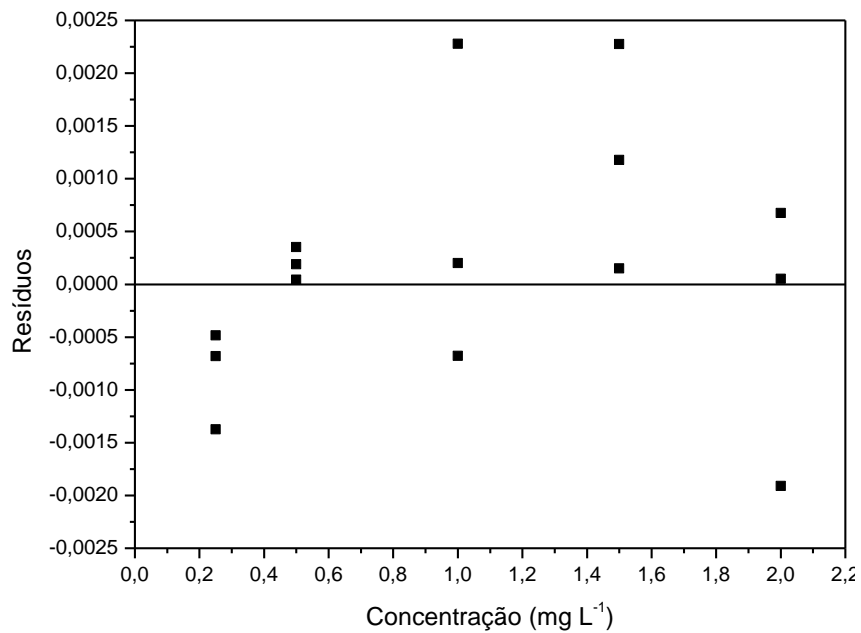


Figura 12: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Zn.

Utilizando a análise de variância (ANOVA), em todos os casos, foi observada a ausência de falta de ajuste do modelo linear na faixa estudada ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), indicando assim boa linearidade do método, o que pode ser visto pelo perfil das curvas analíticas, como também pelos gráficos de resíduos, os quais não apresentaram distribuição tendenciosa dos dados. O coeficiente de determinação (R^2) das curvas obtidas variou de 0,99540 a 0,99954.

O teste de Cochran (C) foi utilizado para avaliar a homoscedasticidade dos dados, comparando a maior variância com as demais. Para verificar a normalidade dos dados foi utilizado o teste de Shapiro - Wilk (W). Os resultados obtidos estão na Tabela 22, calculados a 95% de confiança.

Tabela 22: Testes de normalidade (Shapiro - Wilk) e homoscedasticidade (Cochran).

Elementos	Teste de Shapiro - Wilk		Teste de Cochran	
	$W_{\text{calculado}}$	W_{tabelado}	$C_{\text{calculado}}$	C_{tabelado}
Cr	0,898	0,897	0,462	0,616
Cu	0,889	0,858*	0,529	0,616
Zn	0,945	0,881	0,419	0,684

* a 99% de confiança.

Em relação à homoscedasticidade, foi observado que $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$ para todos os analitos, indicando assim que os dados estão distribuídos de forma homogênea. Quanto à normalidade, $W_{\text{calculado}} > W_{\text{tabelado}}$ em todos os casos, ou seja, os dados estão distribuídos de acordo com uma função normal.

A precisão do método foi verificada através da observação do desvio padrão relativo e através da precisão intermediária (comparação dos resultados obtidos com o mesmo método em datas diferentes, após um intervalo de 6 meses). Os valores de RSD obtidos para todas as amostras analisadas por F AAS, em triplicata, após extração com o Método 10 foram menores que 6% (sendo aceitável para esta técnica valores de até 10%). Os resultados obtidos em diferentes datas foram semelhantes (Tabela 23), conforme observado pelo intervalo de

confiança, o que corresponde a uma precisão intermediária de 1,92; 2,76 e 4,44%, para Cr, Cu e Zn, respectivamente.

Tabela 23: Resultados obtidos por F AAS com o Método 10. Concentração em mg kg⁻¹.

	Março/2012	RSD (%)	Setembro/2012	RSD (%)
Cr	93,9 ± 1,3	0,54	97,1 ± 2,0	0,82
Cu	16,9 ± 1,7	4,00	17,1 ± 0,5	1,18
Zn	40,3 ± 3,2	3,17	42,3 ± 5,7	5,45

A exatidão do método de extração proposto foi investigada através de testes de adição e recuperação e da análise de materiais de referência certificados (Tabela 24). Nos testes de adição e recuperação, os valores de recuperação encontrados foram 101,7; 92,9; e 106,9% no nível baixo e 100,0; 89,4, e 94,1% no nível alto, para Cr, Cu e Zn, respectivamente. As recuperações para os materiais de referência certificados ficaram na faixa de 74 a 95%. Os valores encontrados foram comparados com os valores certificados utilizando o teste *t*. Os resultados obtidos para Cr e Zn foram concordantes a 98% de confiança, indicando uma exatidão satisfatória do método. A recuperação de Cu menor que 80% para a amostra de sedimento marinho pode estar relacionada com as características da amostra certificada, que certamente diferem das características do sedimento estudado para a otimização do método 10.

Tabela 24: Resultados obtidos para as amostras de referência analisadas por F AAS.

Metais	<i>Buffalo River 8704</i>			<i>Marine Sediment 2702</i>		
	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	% de extração	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	% de extração
Cr	121,9 ± 3,8	112,8 ± 1,7	92,6	352 ± 22	311 ± 14	88,3
Cu	NC*	79,6 ± 5,3	-	118 ± 5,6	88,7 ± 4,4	74,5
Zn	408 ± 15	382,4 ± 15,6	93,7	485 ± 4,2	465 ± 38	94,8

*NC = não certificado.

4.6 Otimização das condições experimentais para as análises por GF AAS

Foram estudadas as temperaturas de pirólise e atomização, através da construção de curvas de absorvância integrada *versus* tempo, com e sem modificadores químicos, para estabelecer as temperaturas ótimas de pirólise e atomização, pois, mesmo que o processo de preparo de amostra seja cuidadosamente estudado, se a determinação dos analitos não for otimizada, isso pode levar a resultados errôneos. As diferentes temperaturas de pirólise e atomização encontradas para Cd e Pb, estão relacionadas com a volatilidade de cada metal (pontos de ebulição: 767 °C e 1744 °C, para Cd e Pb) (OLIVEIRA *et al.*, 2000). O perfil das curvas de pirólise e atomização foram semelhantes aos encontrados na literatura para Cd e Pb (OLIVEIRA *et al.*, 2000; ACAR, 2001; GIACOMELLI *et al.*, 2002). Durante a construção das curvas foram obtidos RSD < 10% para todos os casos. Não houve formação de resíduos no tubo em nenhum dos casos estudados, o que pode estar relacionado à baixa quantidade de matéria orgânica residual das amostras estudadas. As medidas foram realizadas durante o intervalo de um ano e não foram observadas variações significativas na repetibilidade dos sinais analíticos. Além disso, experimentos realizados com Ar comercial e Ar ultrapuro mostraram sinais comparáveis para a solução usada diariamente como teste (5 µg L⁻¹ de Pb, RSD < 10%).

4.6.1 Curvas de pirólise e atomização para o Cd

Foram construídas curvas de Cd sem modificador e com dois modificadores: mistura de 15 µg de Pd e 10 µg de Mg, e com 50 µg de Mg, conforme observado na Figura 13.

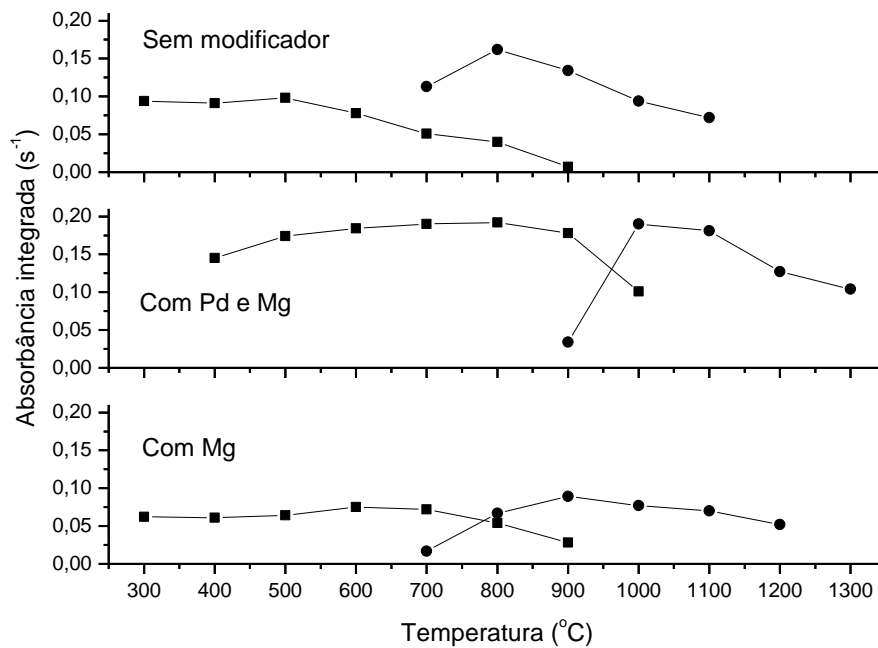


Figura 13: Curvas de pirólise e atomização para Cd $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$, em HNO_3 0,1% v/v.

(■) Pirólise. (●) Atomização.

No estudo sem modificador, a máxima temperatura de pirólise obtida sem perdas de Cd foi de 500 °C. Acima dessa temperatura, ocorre a volatilização do elemento, conforme observado pela queda do sinal. A melhor temperatura de atomização obtida foi de 800 °C. Com o aumento da temperatura não ocorreu ganho de sinal. Utilizando a mistura de Pd e Mg como modificador, foi possível alcançar a estabilização térmica do Cd até 800 °C, enquanto a melhor temperatura de atomização foi 1000 °C. Além disso, foi observado o aumento do sinal, pois o valor da absorbância passou de 0,16 (valor máximo obtido sem modificador) para aproximadamente 0,19 (com Pd e Mg). A pirólise de Cd ocorreu em 600 °C e a atomização em 900 °C, utilizando Mg como modificador. Este modificador estabilizou o analito em apenas 100°C de diferença em relação ao estudo sem modificador. Dessa forma, a mistura de Pd e Mg apresentou melhores resultados para a determinação de Cd, pois além de estabilizar o analito, permitiu uma melhor separação entre este e a matriz.

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de pirólise e atomização na matriz, com e sem modificador, utilizando a amostra preparada com HF e HCl, conforme o Método 10. O

perfil das curvas foi diferente do observado no estudo anterior, daí a importância de se avaliar o comportamento de cada analito em uma matriz específica. A temperatura de pirólise máxima sem modificador foi 500 °C e a temperatura de atomização com maior sinal analítico foi 800 °C. Com o uso de Pd e Mg nesta matriz, a estabilidade térmica do Cd não foi alcançada e a curva de pirólise não apresentou o patamar de absorbância com o aumento da temperatura. A radiação de fundo foi variável, não diminuindo à medida que a temperatura de pirólise foi aumentada e a repetibilidade das medidas foi inadequada, ultrapassando 20% de desvio padrão relativo.

Para avaliar de modo mais preciso o comportamento da amostra na presença do modificador, foi realizado o estudo com a amostra fortificada com 0,8 µg L⁻¹ de Cd (Figura 14). Neste caso, a pirólise de Cd ocorreu em 800 °C e a atomização em 1000 °C. Uma curva analítica foi construída nessa condição e a análise das amostras de referência foi realizada. As recuperações encontradas ficaram em torno de 30%, indicando que o uso de modificador não é viável nesse caso. Devido a esses fatores, a condição escolhida para a determinação de Cd foi sem modificador, com a pirólise em 500 °C e atomização em 800 °C.

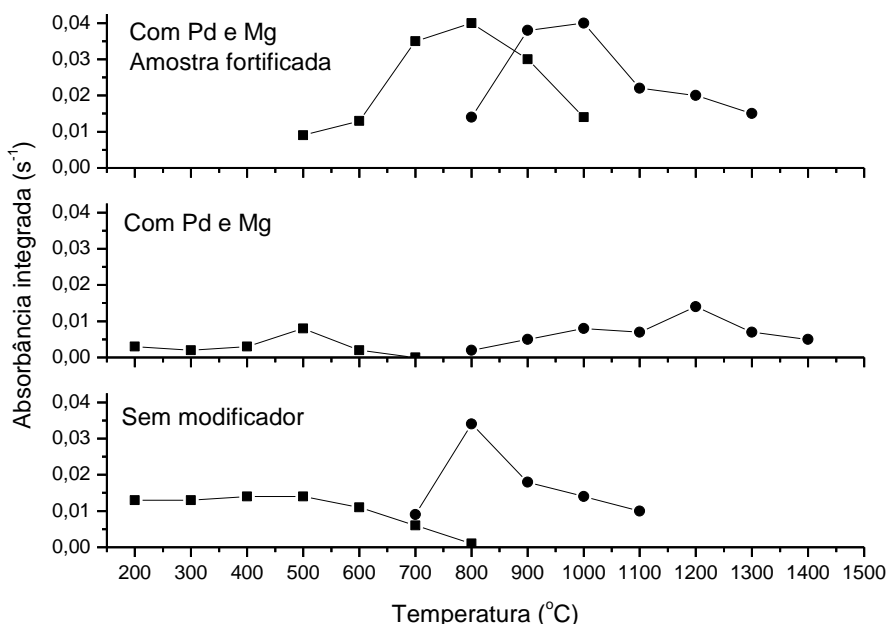


Figura 14: Curvas de pirólise e atomização para Cd na matriz preparada com HF e HCl.

(■) Pirólise. (●) Atomização.

4.6.2 Curvas de pirólise e atomização para o Pb

A mistura contendo 15 µg de Pd e 10 µg de Mg foi testada como modificador químico para a determinação de Pb, assim como a utilização de 10 µg de Pd ou 20 µg de Mg. Foram construídas curvas com e sem estes modificadores. Os resultados são apresentados na Figura 15.

Em relação à pirólise, sem uso de modificador, o Pb foi estável até 900 °C, enquanto a melhor temperatura de atomização observada foi de 1000 °C. Com uso de Pd e Mg, por outro lado, o metal foi estável até cerca de 1200 °C e o melhor sinal analítico obtido em uma temperatura de atomização de 1500 °C. Este modificador permitiu estabilizar o analito em uma temperatura maior, mas com uma leve diminuição de sinal. Com Pd, a partir de 900 °C observa-se uma suave queda de sensibilidade. A temperatura de atomização ideal neste caso foi 1700 °C. Utilizando Mg como modificador, a pirólise de Pb pode chegar até 1000 °C, enquanto a melhor temperatura de atomização foi de 1100 °C. A mistura de Pd e Mg foi a que apresentou as melhores condições para a determinação de Pb.

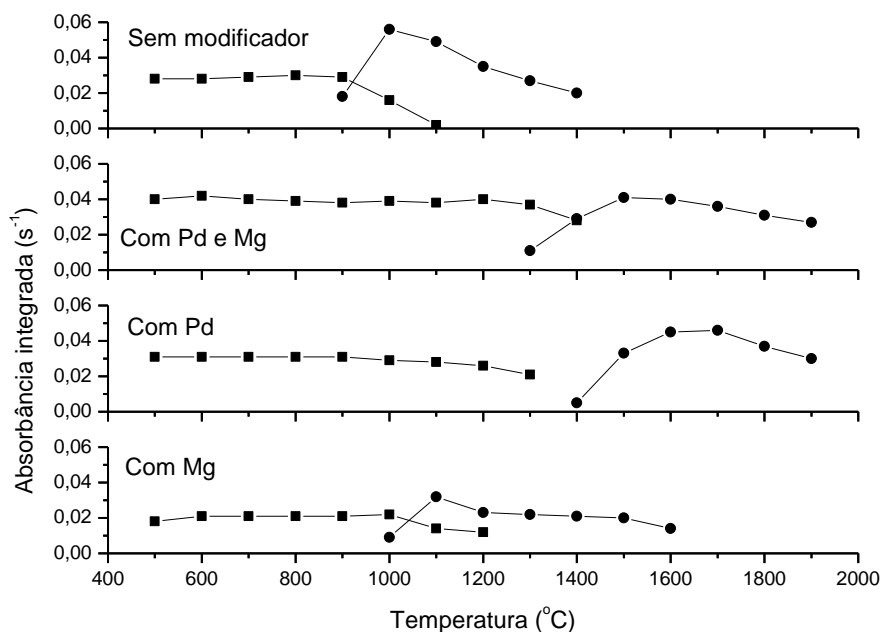


Figura 15: Curvas de pirólise e atomização para Pb 2,5 µg L⁻¹, em HNO₃ 0,1% v/v.

(■) Pirólise. (●) Atomização.

Foram construídas curvas de pirólise e atomização com e sem modificador, na amostra preparada com HF e HCl, conforme observado na Figura 16. Medidas realizadas abaixo de 500 °C apresentaram um alto sinal de fundo. Este problema foi resolvido com o aumento da temperatura de pirólise, até que o patamar típico de curvas de pirólise fosse observado. A pirólise de Pb foi estável até 800 °C no estudo sem modificador e a maior sensibilidade foi encontrada com a temperatura de atomização de 900 °C. Com o uso de Pd e Mg, a estabilidade térmica aumentou e a temperatura de pirólise encontrada foi 1000 °C e a melhor temperatura de atomização foi 1300 °C. Neste caso, o modificador garantiu uma maior estabilidade para o analito. Portanto, as melhores condições para a determinação de Pb foram com a utilização da mistura de modificadores (Pd e Mg), com pirólise em 1000 °C e atomização em 1300 °C.

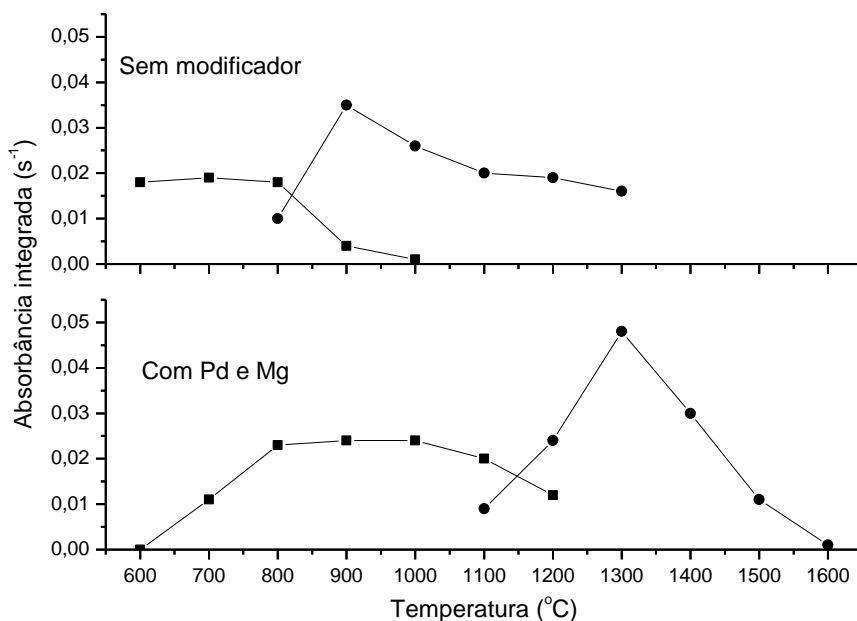
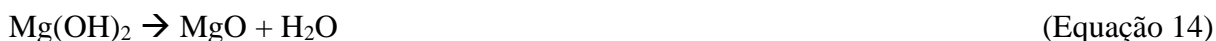


Figura 16: Curvas de pirólise e atomização para Pb na matriz preparada com HF e HCl.

(■) Pirólise. (●) Atomização.

Conforme descrito por FROES *et al.* (2006), muitos autores têm investigado o mecanismo dos modificadores químicos, que são separados por grupos. Os nitratos metálicos são um grupo de modificadores bastante numeroso, sendo os mais comuns nitratos de Ni e Mg. A alta eficiência destes modificadores é determinada por dois processos. No primeiro, ocorre o deslocamento do cloreto da matriz na fase de pirólise, como resultado de processos de troca (Equação 11):



Os processos de hidrólise térmica (Equações 12 e 13) ocorrem no estágio de pirólise, como resultado da interação do cloreto de magnésio com resíduos de água introduzidos no atomizador. Em segundo lugar, os compostos de muitos elementos são estabilizados no atomizador, como resultado de sua interação com óxidos do modificador obtidos na reação (Equação 14). O óxido de magnésio resultante tem uma superfície que adsorve compostos de vários analitos metálicos e os mantém estáveis a temperaturas bastante elevadas de pirólise (VOLYNSKII, 2003).

A mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio, conhecida como modificador universal, foi proposta por Schlemmer e Welz em 1986 para a determinação de um grande número de elementos. Uma vantagem importante do modificador de paládio em relação aos demais modificadores químicos é sua alta eficiência em concentrações relativamente baixas (VOLYNSKII, 2003). O Pd pertence ao grupo da platina, cujo mecanismo de ação proposto está representado na reação (Equação 15).



onde M_xO_y é o óxido do metal refratário, A_xO_z é o óxido do analito, $(x+z)C$ é o sítio de carbono ativo, M_xC é o composto de intercalação do carbono com o metal refratário e A é o analito livre.

Os elementos deste grupo não formam carbetos, e sim compostos de intercalação com átomos de carbono das paredes do forno na etapa de secagem, com posterior ativação dos átomos intercalados. Os átomos do metal ativados formam fortes ligações covalentes com o analito promovendo a estabilização do mesmo até elevadas temperaturas. Após a etapa de pirólise ocorre a quebra dessa estabilidade e então o analito é liberado para a atomização (FROES *et al.*, 2006). Assim, o uso de modificadores permite altas temperaturas de pirólise, reduzindo ou eliminando perdas dos analitos e interferências na fase vapor, as quais estão relacionadas à recombinação do analito com os interferentes da matriz (GIACOMELLI *et al.*, 2002).

4.7 Figuras de mérito do método proposto por GF AAS

Na Tabela 25 se encontram os resultados obtidos após as análises das amostras preparadas conforme o Método 10 e analisadas por GF AAS. Foram obtidos valores concordantes a 95% de confiança, tanto com a curva analítica como com a adição de padrão, para Cd e Pb. Os resultados também se mostraram equivalentes aos obtidos pelo Método 3050B modificado, nesse nível de confiança.

Tabela 25: Resultados obtidos para Cd e Pb por GF AAS, em mg kg^{-1} .

	Método 3050B modificado	Método 10	Método 10 (Adição de padrão)
Cd	$0,3097 \pm 0,0248$	$0,2948 \pm 0,0319$	$0,2945 \pm 0,0124$
Pb	$6,73 \pm 0,91$	$6,14 \pm 0,23$	$6,24 \pm 1,58$

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) encontrados para o Método 10 por GF AAS estão apresentados na Tabela 26, juntamente com a massa característica (m_0), usada para avaliar a sensibilidade e os valores permitidos pela legislação brasileira (Resolução CONAMA, 2004). Os limites de detecção do método encontrados foram 4,0 e 90 $\mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto que os limites de quantificação foram 14,0 e 300 $\mu\text{g kg}^{-1}$, para Cd e Pb, respectivamente. Os LD's e LQ's do método obtidos foram menores do que os valores permitidos pela legislação.

Tabela 26: Limite de detecção, limite de quantificação, massa característica ($n = 10$) e valores máximos permitidos pela legislação.

Metais	LD inst. ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ inst. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD met. ^b ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ met. ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	m_0 (pg)	CONAMA ^c (mg kg^{-1})	CONAMA ^d (mg kg^{-1})
Cd	0,033	0,111	4,34	14,5	0,5	0,6	3,5
Pb	0,692	2,306	89,9	300	15,7	35	91,3

^ainst. = instrumental; ^bmet.= método; ^cNível 1; ^dNível 2.

Os valores de massa característica sugeridos pelo manual do equipamento foram 0,6 pg para Cd e 1,8 pg para Pb. Para Cd, o valor obtido (0,5 pg) está bem próximo, mas em relação ao Pb, o valor encontrado (15,7 pg) é cerca de uma ordem de grandeza maior. Isso pode ser explicado devido ao fato de que o valor indicado no manual corresponde a uma determinação de Pb realizada com tubo de grafite pirolítico, o que seria ideal para o aumento da sensibilidade, mas que não foi possível neste trabalho, devido ao uso de um outro tubo tipo de tubo (tubo de grafite normal). GIACOMELLI *et al.* (2002) obtiveram valores de massa característica iguais a 0,9 pg (Cd) e 7,6 pg (Pb), utilizando tubo de grafite pirolítico, plataforma de L'vov e modificadores permanentes (Ir e Rh). ACAR (2001) realizou a análise de amostras de sangue para a determinação de Cd e Pb, usando tubo de grafite pirolítico, plataforma de L'vov e vários modificadores, obtendo valores de massa característica na faixa de 0,43 a 2,24 pg (Cd) e 14,2 a 45,8 pg (Pb). Estes resultados indicam que os valores observados no presente trabalho são comparáveis aos valores encontrados na literatura.

A análise de variância foi utilizada para verificar a linearidade das curvas analíticas de Cd e Pb obtidas por GF AAS (Tabelas 27 e 28 e Figuras 17 a 20). Para os dois analitos, foi observada a ausência de falta de ajuste do modelo linear na faixa estudada ($F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$), indicando assim boa linearidade do método. O coeficiente de determinação (R^2) das curvas foi 0,99630 para Pb e 0,99937 para Cd. Os resultados obtidos com o teste de Cochran foram: $C_{\text{calculado}} = 0,497$ para Cd e $C_{\text{calculado}} = 0,552$ para Pb ($C_{\text{tabelado}} = 0,616$). Com o teste de Shapiro – Wilk, foram encontrados os valores $W_{\text{calculado}} = 0,954$ para Cd e $W_{\text{calculado}} = 1,583$ para Pb ($W_{\text{tabelado}} = 0,897$). Assim, os resultados referentes à homoscedasticidade e à normalidade dos dados foram satisfatórios a 95% de confiança.

Tabela 27: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Pb.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F_{tabelado}	$F_{\text{calculado}}$
Modelo	$1,622 \times 10^{-1}$	1	$1,622 \times 10^{-1}$	4,49	$6,101 \times 10^3$
Residual	$4,254 \times 10^{-4}$	16	$2,659 \times 10^{-5}$		
Falta de ajuste	$9,384 \times 10^{-5}$	4	$2,346 \times 10^{-5}$	3,26	0,849
Erro Puro	$3,315 \times 10^{-4}$	12	$2,763 \times 10^{-5}$		
Total	$1,628 \times 10^{-1}$	14	R^2	0,99630	
% de explicação do modelo		99,83	$R^2_{\text{máximo}}$	0,99796	

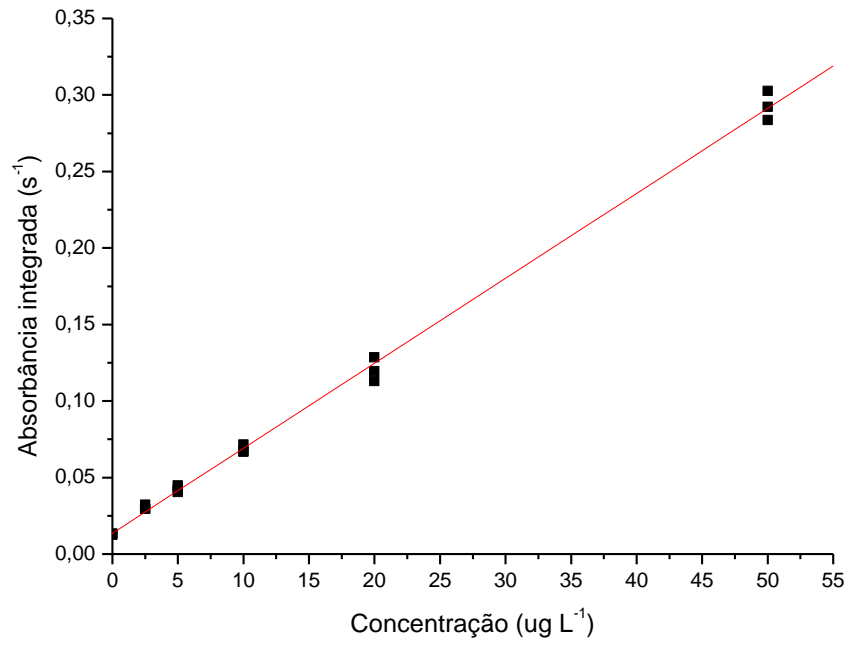


Figura 17: Curva analítica obtida para Pb por GF AAS.

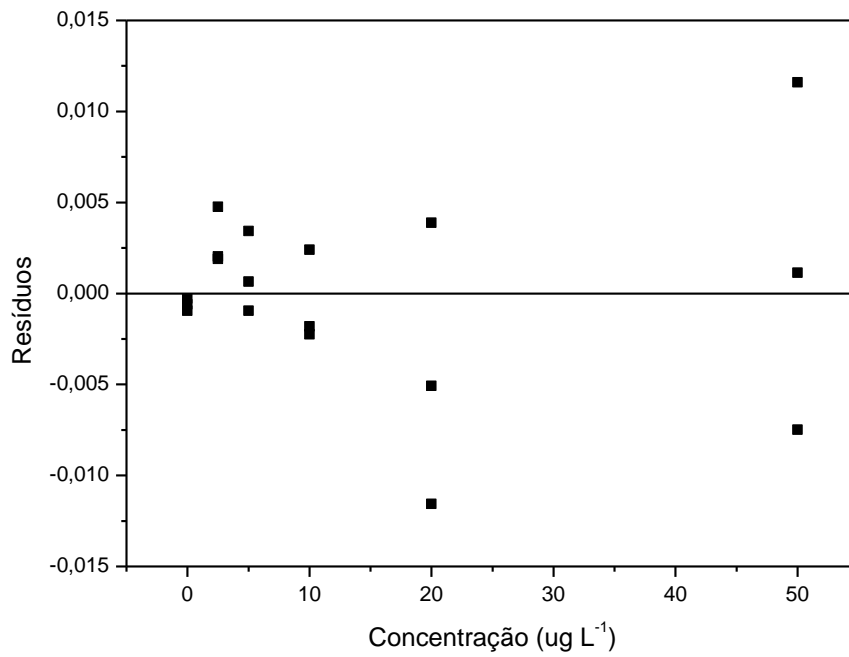


Figura 18: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Pb.

Tabela 28: Tabela de análise de variância para a curva analítica de Cd.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{tabelado}	F _{calculado}
Modelo	1,241	1	1,241	4,49	2,585 x 10 ⁴
Residual	7,680 x 10 ⁻⁴	16	4,800 x 10 ⁻⁵		
Falta de ajuste	3,779 x 10 ⁻⁴	4	9,447 x 10 ⁻⁵	3,26	2,906
Erro Puro	3,901 x 10 ⁻⁴	12	3,250 x 10 ⁻⁵		
Total	1,242	14	R ²	0,99937	
% de explicação do modelo		99,97	R ² _{máximo}	0,99969	

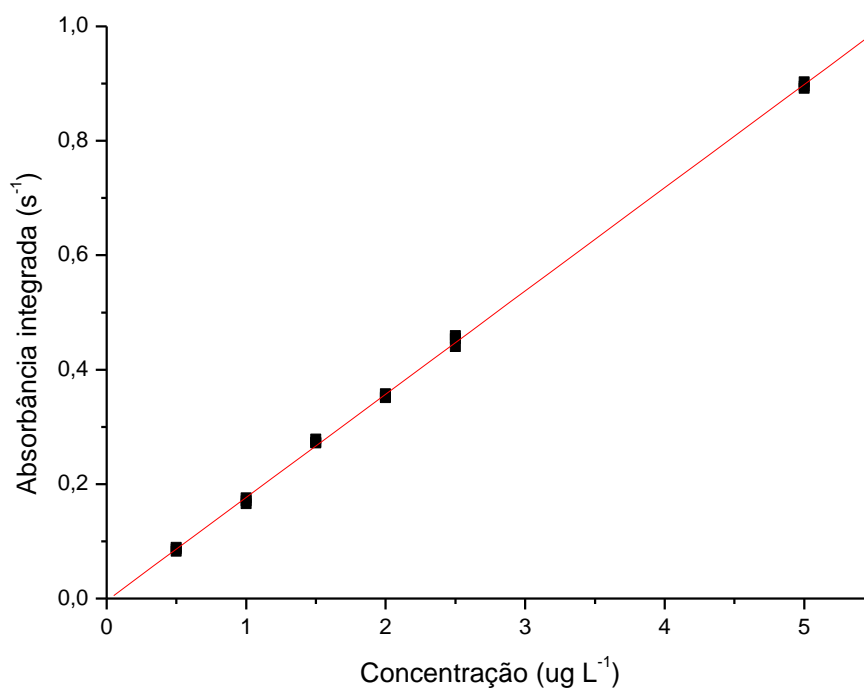


Figura 19: Curva analítica obtida para Cd por GF AAS.

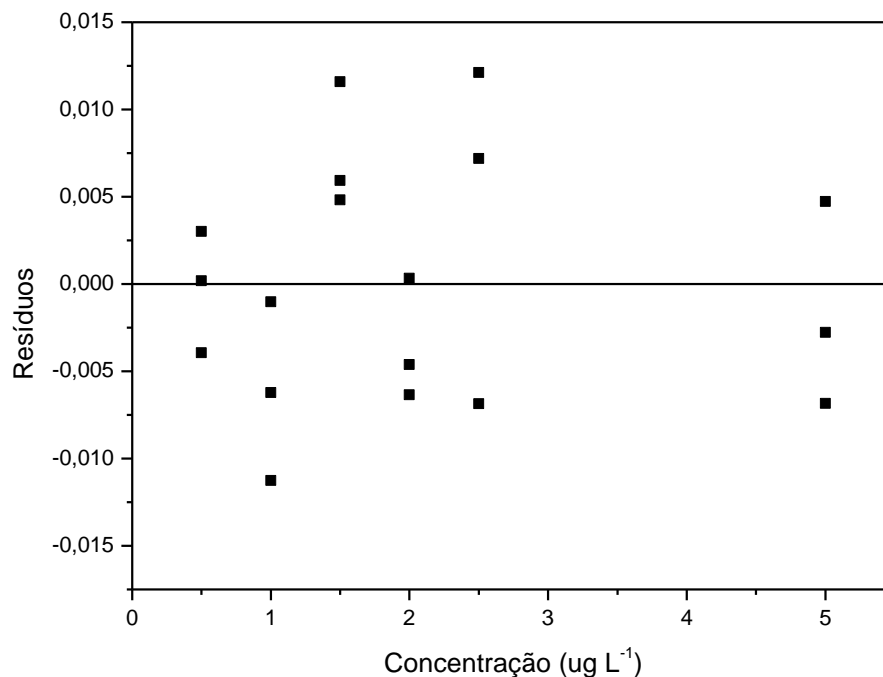


Figura 20: Gráfico de resíduos obtido para a curva analítica de Cd.

Em relação à precisão do método, os valores de RSD obtidos para as amostras analisadas por GF AAS, preparadas conforme o Método 10 foram menores que 13% (sendo aceitável para esta técnica valores de até 20%). Os resultados referentes à precisão intermediária estão apresentados na Tabela 29, os quais correspondem a uma precisão intermediária de 7,0 e 9,6%, para Cd e Pb, respectivamente.

Tabela 29: Resultados obtidos por GF AAS com o Método 10. Concentração em mg kg⁻¹.

	Cd	RSD (%)	Pb	RSD (%)
Mai/2012	0,295 ± 0,032	4,36	6,14 ± 0,23	8,37
Setembro/2012	0,309 ± 0,064	1,49	6,11 ± 1,85	12,2

Nos testes de adição e recuperação, os valores de recuperação encontrados foram 101,8 e 89,4% no nível baixo e 95,8 e 97,4% no nível alto, para Cd e Pb. Os resultados referentes às amostras de referência certificadas estão na Tabela 30. As recuperações encontradas para a amostra *Buffalo River Sediment*, ficaram em torno de 91% para Cd e 80% para Pb. Para a amostra *Marine Sediment*, foram obtidas recuperações de 89,2% para Cd e 106% para Pb. Os valores encontrados foram concordantes com os valores certificados a 98% de confiança, quando comparados com o teste *t*. As altas recuperações encontradas indicam boa exatidão do método proposto.

Tabela 30: Resultados obtidos para as amostras de referência analisadas por GF AAS.

Metais	<i>Buffalo River 8704</i>			<i>Marine Sediment 2702</i>		
	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	% de recuperação	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	% de recuperação
Cd	2,94 ± 0,29	2,67 ± 0,17	90,9	0,82 ± 0,01	0,73 ± 0,2	89,2
Pb	150 ± 17	120 ± 17	80,1	113 ± 1,1	120 ± 14	106

Assim, o método desenvolvido (Método 10) apresentou resultados satisfatórios quanto à precisão e exatidão, com boa linearidade e sem efeitos de matriz significativos durante as análises por F AAS e por GF AAS, nas condições estudadas. Em relação à frequência analítica, foi possível analisar até 80 amostras/hora por F AAS e 10 amostras/hora por GF AAS, por analito. Estima-se que a vida útil do forno de grafite nas condições estudadas seja maior que 1000 ciclos de aquecimento, o que corresponde a um desempenho bastante bom.

4.8 Análise das amostras de sedimentos

4.8.1 Rio Doce

O método desenvolvido foi aplicado para a análise das demais amostras coletadas na bacia do Rio Doce. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31: Resultados obtidos para as amostras de sedimento do Rio Doce. Concentração em mg kg^{-1} .

Amostras	Data	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
RD 1	Jul/06	$75,2 \pm 7,6$	$19,8 \pm 2,5$	$38,6 \pm 2,0$	$0,442 \pm 0,073$	$4,77 \pm 0,61$
RD 2	Jan/07	$83,2 \pm 0,5$	$23,3 \pm 1,7$	$41,1 \pm 0,4$	$0,606 \pm 0,048$	$6,19 \pm 0,05$
RD 3	Abr/07	$81,6 \pm 1,6$	$18,7 \pm 2,6$	$36,3 \pm 3,3$	$0,617 \pm 0,051$	$6,07 \pm 1,29$
RD 4	Jul/07	$143 \pm 7,0$	$23,8 \pm 1,7$	$42,8 \pm 2,0$	$1,31 \pm 0,18$	$13,2 \pm 3,2$
RD 5	Out/07	$97,1 \pm 2,0$	$17,1 \pm 0,5$	$42,3 \pm 5,7$	$0,309 \pm 0,064$	$6,11 \pm 1,85$
RD 6	Jan/08	$94,2 \pm 4,3$	$17,8 \pm 1,1$	$37,2 \pm 1,1$	$0,049 \pm 0,005$	$2,86 \pm 0,16$
CONAMA ^a	-	37,3 - 90	35,7 - 197	123 - 315	0,6 - 3,5	35 - 91,3

^aNível 1- Nível 2

As concentrações variaram na faixa de 75,2 a 143; 17,1 a 23,8; 36,3 a 42,8; 0,049 a 1,31 e 2,86 a 13,2 mg kg^{-1} , para Cr, Cu, Zn, Cd e Pb, respectivamente. Foram realizados estudos de adição e recuperação com a amostra RD 6, os quais apresentaram porcentagens de recuperação de 91 a 106%. Normalmente, a concentração de metais associados a sedimentos podem sofrer variações sazonais, devido a mudanças nas características físico-químicas do meio, apresentando a tendência de se elevar em períodos de seca e de sofrer quedas de valores nos meses chuvosos. Isso ocorre pois os elementos-traço podem se deslocar ao longo de um rio através de seu arraste pela correnteza juntamente com o sedimento ao qual está ligado ou através de sua dissolução no rio e posterior transporte pela correnteza. Em uma estação chuvosa, pode-se deduzir que o rio deterá maior volume de água e, portanto apresenta maior potencial de deslocar sedimentos e/ou dissolvê-los (BEVILACQUA *et al.*, 2009; MARTELLO *et al.*, 2007). Analisando as variações das concentrações de cada analito com o tempo, foi possível observar que Cr, Cd e Pb, apresentaram este comportamento, ou seja, com valores altos nos períodos de seca (amostra RD 4), valores menores nas estações chuvosas (amostras RD 2 e RD 6), devido a efeitos de diluição provocados pelas chuvas, e valores intermediários nas estações intermediárias. Os maiores valores foram observados para as amostras de julho de 2007. Em relação ao Cu e ao Zn, os valores foram praticamente constantes em todas as épocas analisadas, em torno de 20,0 e 40,0 mg kg^{-1} , respectivamente.

Quanto ao limite máximo permitido para cada analito conforme a resolução CONAMA 344, os valores encontrados para Cu, Zn e Pb estão dentro do regulamento (valores abaixo do nível 1). Por outro lado, em relação ao Cd, os valores encontrados estão bem próximos ou até mesmo acima, em alguns casos (RD 2, RD 3, RD 4), do nível 1 ($0,6 \text{ mg kg}^{-1}$). O mesmo foi observado para o Cr, nas amostras RD 4, RD 5 e RD 6, em relação ao valor máximo permitido (nível 2 = 90 mg kg^{-1}). Portanto, esta é uma região que deve ser melhor investigada quanto à possível contaminação por Cr e Cd.

4.8.2 Córrego Igrejinha

Na Tabela 32 estão apresentados os resultados obtidos após a aplicação do Método 10 para a extração das amostras provenientes do Córrego Igrejinha. Todos os valores encontrados nas amostras de sedimentos superficiais estão acima do valor máximo permitido pela legislação, o que implica que essa região está severamente impactada. Pode-se perceber uma forte tendência de aumento na concentração dos analitos entre os locais estudados com os maiores valores obtidos no ponto de amostragem IG 2. Isso pode estar relacionado ao fato deste ponto se encontrar próximo ao local de descarga de efluentes de uma indústria de mineração de Zn instalada nessa região. Estudos têm documentado concentrações elevadas de Pb, Zn e Cd em sedimentos próximos a áreas de mineração e processamento de minérios, os quais podem causar efeitos adversos em todo o ecossistema aquático (GOMES *et al.*, 2010). Além disso, a região apresenta um histórico de acidentes causados por cargas de despejos industriais, ocorridos na década de 1980, com esta mesma indústria mineradora (CEIVAP, 2013). As concentrações de Cd, Cu e Pb aumentaram significativamente ao se deslocar do ponto IG 1 (montante) para o ponto IG 2 (jusante), indicando uma possível fonte de contaminação entre os pontos. A concentração de Cr foi constante de um ponto para outro. No entanto, as concentrações de Zn foram altas em ambos os pontos (cerca de 20 vezes maior que o nível 2 da Resolução CONAMA), indicando uma contaminação não pontual para ambos elementos (Cr e Zn). Os valores alarmantes dos analitos, principalmente do Zn, podem ser provenientes dos acidentes ocorridos no passado e de sua acumulação desde então (CEIVAP, 2013).

Tabela 32: Resultados obtidos para as amostras do Córrego Igrejinha.

	Sedimento (mg kg ⁻¹)			Água (mg L ⁻¹)		
	IG 1	IG 2	CONAMA 344 ^a	IG 1	IG 2	CONAMA 357 ^b
Cd	57,2 ± 8,5	194 ± 9	3,5	-	-	0,001
Cu	511 ± 89	1261 ± 167	197	0,051 ± 0,005	-	0,009
Cr	117,9 ± 1,5	121,1 ± 3,5	90	0,033 ± 0,002	0,032 ± 0,003	0,05
Pb	1036 ± 145	2998 ± 208	91,3	0,243 ± 0,029	3,139 ± 0,008	0,01
Zn	6517 ± 21	6761 ± 435	315	0,030 ± 0,004	1,576 ± 0,003	0,18

^aNível 2, ^bClasse 1

Os resultados referentes às amostras de água coletadas nos pontos IG 1 e IG 2 estão também apresentados na Tabela 32. Estes resultados foram comparados com os limites máximos permitidos pela legislação (resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005) para amostras de água doce Classe 1. Os valores encontrados nas amostras de águas superficiais estão acima do permitido para Cu (ponto IG 1, cerca de 5 vezes maior), Pb (pontos IG 1 e IG 2, de 2 a 30 vezes maior, respectivamente) e Zn (ponto IG 2, cerca de 8 vezes maior). Os resultados referentes ao Cr, apesar de serem menores que o valor permitido, são próximos. Quanto ao Cd, este não foi detectado nas amostras de água. Conforme esperado, os valores encontrados para as amostras de água foram menores quando comparados aos sedimentos (embora com resultados expressivos para Pb e Zn), pois como já dito anteriormente, a água reflete o grau de exposição momentânea enquanto o sedimento reflete a exposição ao longo do tempo.

5. CONCLUSÕES

O método de extração proposto usando radiação ultrassônica demonstrou grande potencial para a determinação de Cr, Cu, Cd, Pb e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS), apresentando bons resultados em relação à precisão e repetibilidade. Comparado ao método indicado para a digestão de amostras de sedimentos, o tempo de preparo foi menor, favorecendo assim a frequência analítica, além do uso de menor volume de ácido, reduzindo os gastos e minimizando a geração de resíduos químicos. O método analítico desenvolvido apresentou boa linearidade, tanto por F AAS quanto por GF AAS. Os valores referentes ao desvio padrão relativo (RSD) foram menores que 10%, nos procedimentos realizados com F AAS e menores que 20% com GF AAS. Os resultados experimentais obtidos empregando curva analítica e o método das adições de padrão foram concordantes em um nível de confiança de 95% para todos os analitos, determinados por F AAS e GF AAS, indicando que não houve efeito de matriz significativo durante as análises das amostras. As recuperações obtidas para os materiais de referência certificados ficaram na faixa de 74 a 106%, pois os resultados variaram conforme o tipo de sedimento analisado (marinho ou de rio). Os experimentos de adição e recuperação apresentaram recuperações entre 89 e 107%. Os valores de LD e LQ do método foram condizentes com as técnicas utilizadas (F AAS e GF AAS), sendo estes menores do que os valores permitidos pela legislação, indicando assim a possibilidade de aplicação deste método para investigar a poluição em sedimentos. O método foi aplicado para a análise de amostras provenientes do Rio Doce e do Córrego Igrejinha, ambos localizados em Minas Gerais. Foram encontrados resultados abaixo do permitido pela legislação para as amostras do Rio Doce para todos os analitos, com exceção do Cr. Já para as amostras do Córrego Igrejinha, todos os valores encontrados foram extremamente elevados, indicando um forte impacto ambiental na região e sugerindo a necessidade de acompanhamento e/ou medidas de remediação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR, O. Determination of cadmium and lead in biological samples by Zeeman ETAAS using various chemical modifiers. **Talanta**, v. 55, p. 613-622, 2001.

ALVARENGA, W. F. Produção de carvão ativado a partir da palha de milho e sua aplicação na adsorção de metais pesados. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei, 2007.

ALVES, F. L.; CADORE, S.; JARDIM, W. F.; ARRUDA, M. A. Z. River sediment analysis by slurry sampling F AAS: Determination of Copper, Zinc and Lead. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 6, p. 799-803, 2001.

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; JALBANI, N.; AFRIDI, H. I.; BAIG, J. A. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 998-1006, 2008.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 4ª ed., São Paulo: Bookman, 2002.

BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 424, p. 289-296, 2000.

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

BINGÖL, D. & AKÇAY, M. Determination of trace elements in fly ash samples by F AAS after applying different digestion procedure. **Talanta**, v. 66, p. 600-604, 2005.

BORGES, A. C.; DIAS, J. C.; MACHADO, W.; PATCHINEELAM, S. R.; SELLA, S. M. Distribuição Espacial de Ferro, Cobre e Chumbo em Sedimentos de Manguezal em um Gradiente de Degradação na Baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 66-69, 2007.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, p. 58-67, 2005.

BORGES, D. L. G.; DIAS, L. F.; VEIGA, M. A. S.; CURTIUS, A. J. Determination of Cadmium in sediments and in sewage sludge by Slurry Sampling Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using Iridium as permanent modifier. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 291-296, 2003.

BRUNORI, C.; IPOLYI, I.; MACALUSO, L.; MORABITO, R. Evaluation of an ultrasonic digestion procedure for total metal determination in sediment reference materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 510, p. 101-107, 2004.

CBH-DOCE, Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. Disponível em: http://www.riodoce.cbh.gov.br/bacia_caracterizacao.asp. Acesso em dez/2012.

CEIVAP – Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Disponível em <http://www.ceivap.org.br/downloads/cadernos/Caderno%203%20-%20Paraibuna.pdf>. Acesso em jan/2013.

CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar: Desafios e Perspectivas. **Revista Analytica**, n. 05, p. 52-59, 2003.

COSTA, C. N.; MEURER, E. J.; BISSANI, C. A.; SELBACH, P. A. **Fundamentos de Química do solo**. 3 ed., Porto Alegre: Evangraf, 2006.

DOMINGUES, T. C. G. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. Dissertação de Mestrado, Instituto Agrônomo, Campinas, 2009.

ELIK, A. Ultrasound assisted pseudo-digestion of street dust samples prior to determination by atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 66, p. 882-888, 2005.

EPA, Environmental Protection Agency, Method 3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges and Oils, United States, 1996. Disponível em: <http://www.epa.gov/sam/pdfs/EPA-3050b.pdf>. Acesso em jun/2012.

FILGUEIRAS, A.V.; CAPELO, J.L.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 53, p. 433-441, 2000.

FILGUEIRAS, A.V; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Ultrasound-assisted solubilization of trace and minor metals from plant tissue using ethylenediaminetetraacetic acid in alkaline medium. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 369, p. 451-456, 2001.

FÖRSTNER, U; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2 ed. Berlim: Springer-Verlag, 1981.

FROES, R. E. S.; WINDMÖLLER, C. C.; SILVA, J. B. B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite. **Revista Analytica**, n. 23, p. 32-43, 2006.

GIACOMELLI, M. B.O.; LIMA, M. C.; STUPP, V.; CARVALHO JÚNIOR, R. M.; SILVA, J. B. B.; BARRERA, P. B. Determination of As, Cd, Pb and Se in DORM-1 dogfish muscle reference material using alkaline solubilization and electrothermal atomic absorption spectrometry with Ir + Rh as permanent modifiers or Pd + Mg in solution. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 2151-2157, 2002.

GOMES, M. V. T.; COSTA, A. S.; GARCIA, C. A. B.; PASSOS, E. A.; ALVES, J. P. H. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do Rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de Zinco. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2088-2092, 2010.

GÜNGÖR, H.; ELIK, A. Comparison of ultrasound-assisted leaching with conventional and acid bomb digestion for determination of metals in sediment samples. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 65-70, 2007.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2005.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas
<http://www.igam.mg.gov.br/component/content/155?task=view>. Acesso em dez/2012.

IX WPA - IX Workshop sobre preparo de amostras, Belo Horizonte, 2011.

KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; ARAIN, M. B.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFRAZ, R. A.; ANSARI, R. Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1391-1398, 2009.

KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S. Procedimentos Analíticos Assistidos por Ultrassom. **Revista Analytica**, n. 3, p. 34-39, 2003.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras**, Piracicaba, SP, 2010.

LOCATELLI, C. & TORSI, G. Simultaneous voltammetric determination of toxic metals in sediments. **Talanta**, v. 46, p. 623-629, 1998.

MAGALHÃES, C. E. C.; ARRUDA, M. A. Z. Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 459-466, 1998.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 7 ed. Londres: Lewis Publishers, 1993.

MARÍN, A.; LÓPEZ-GONZÁLVEZ, A.; BARBAS, C. Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound. Application to heavy metal study in mud and soils. **Analytica Chimica Acta**, v. 442, p. 305-318, 2001.

MARTELLO, L.; FUCHSMAN, P.; SORENSEN, M.; MAGAR, V.; WENNING, R. J. Chromium geochemistry and bioaccumulation in sediments from the lower Hackensack River, New Jersey. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 53, p. 337-350, 2007.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.

MEEGODA, J. N.; PERERA, R. Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 85, p.73-89, 2001.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; PIVETTA, F. Influência da geometria da plataforma na determinação de chumbo em zidovudina (AZT) por ET AAS. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 379-383, 2002.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora Unicamp, 2001.

NETO, E. O. **Espectrofotometria de Absorção Atômica**. Belo Hozironte, 1996.

NGUYEN, H. L.; BRAUN, M.; LEERMAKER, M. Comparison of two digestion procedures used for trace metals extraction from reference sediments. **Environmental Technology**, ES04, p. 287-294, 2005.

OLIVEIRA, P. V.; CATANHO, M.; NÓBREGA, J. A.; LUCCAS, P. O. Avaliação de programas de aquecimento para espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. **Química Nova**, v. 23, n.5, p. 706-708, 2000.

ÖZKAN, M. H.; GÜRKAN, R.; ÖZKAN, A.; AKÇAY, M. Determination of Manganese and Lead in Roadside Soil Samples by FAAS with Ultrasound Assisted Leaching. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 60, n. 5, p. 469-474, 2005.

PANTUZZO, F. L.; SILVA, J. C. J.; CIMINELLI, V. S. T. A fast and accurate microwave-assisted digestion method for arsenic determination in complex mining residues by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p.1636-1638, 2009.

PEREIRA, J. C.; GUIMARÃES-SILVA, A. K.; NALINI JÚNIOR, H. A.; SILVA, E. P.; LENA, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1249-1255, 2007.

PIOVEZAN, M.; COSTA, A. C. O.; JAGER, A. V.; OLIVEIRA, M. A. L.; MICKE, G. A. Development of a fast capillary electrophoresis method to determine inorganic cations in biodiesel samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 673, p. 200- 205, 2010.

QUINÁIA, S. P.; CAVAGNOLI, A. R.; MARTINS, V. J. Avaliação da distribuição de Cr, Pb e Cu em sedimentos superficiais. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 11, n. 1, p. 49-56, 2009.

QUINÁIA, S. P.; NÓBREGA, J. A. Atomização eletrotérmica de crômio em forno de grafite: Um estudo crítico de fatores determinantes do desempenho analítico. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, n. 1, p. 87-98, 2000.

REMETEIOVÁ, D.; RUŽIČKOVÁ, S. RUSNÁK, R. Ultrasound-assisted extraction in the fractionation analysis of gravitation dust sediments. **Microchimica Acta**, v. 163, p. 257-261, 2008.

Resolução CONAMA n. 344, de 25 de março de 2004. Publicada no DOU n. 87, de 7 de maio de 2004, Seção 1: 56-57. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em jun/2012.

Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU n. 053, de 18 de março de 2005, p. 58-63. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em dez/2012.

ROBAINA, L. E.; FORMOSO, M. L. L.; PIRES, C. A. F. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental – Vale do Rio dos Sinos, RS. **Revista do Instituto Geológico**, v. 23, n. 2, p. 35-47, 2002.

SCHROPP, S. J.; LEWIS, G. F.; WINDOM, H. L.; RYAN, J. D.; CALDER, F. D.; BURNEY, L. C. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. **Estuaries**, v. 13, n. 3, p. 227-235, 1990.

SILVA, J. B. B. Comportamento da atomização eletrotérmica de ouro, prata, bismuto, cádmio, chumbo e estanho em soluções aquosas e em etanol, a partir de diferentes superfícies atomizadoras. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 528-535, 2004.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ed., São Paulo: Cengage Learning, 2008.

SLAVIN, W. **Graphite Furnace AAS, a source book**. Perkin-Elmer, 1984.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas Para Cálculos De Planejamentos Experimentais, Um Tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TORRES, R. F. Disponibilidade dos metais Cobre e Chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

VÄISÄNEN, A.; SUONTAMO, R.; SILVONEN, J.; RINTALA, J. Ultrasound-assisted extraction in the determination of arsenic, cadmium, copper, lead, and silver in contaminated soil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, p. 93-97, 2002.

VALLEJUELO, S. F. O.; BARRENA, A.; ARANA, G.; DIEGO A.; MADARIAGA, J. M. Ultrasound energy focused in a glass probe: An approach to the simultaneous and fast extraction of trace elements from sediments. **Talanta**, v. 80, p. 434-439, 2009.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 547-553, 2005.

VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; DIAS, L. F.; CURTIUS, A. J. Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal vaporizer treated with iridium. **Spectrochimica Acta B**, v. 60, p. 643-652, 2005.

VOLYNSKII, A. B. Chemical Modifiers in Modern Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 905-921, 2003.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**, 2 ed., VCH, 1985.

ANEXO I - Produção Bibliográfica

1) Disciplinas cursadas

Métodos Espectroanalíticos

Planejamento e Otimização de Experimentos

Tópicos Especiais em Química II (Validação de métodos)

Química Analítica Avançada

Métodos de Separação

2) Participação em eventos

XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, 2012.

IX Workshop sobre Preparo de Amostras, Belo Horizonte, 2012.

12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Foz do Iguaçu, 2012.

16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, 2011.

Curso em Biogeoquímica de Sedimentos Aquáticos, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2011.

3) Trabalhos apresentados

MIMURA, A.M.S.; FERREIRA, T.P.; CIMINELLI, V.S.T.; SILVA, J.C.J.
Determinação de Cr, Cu, Pb e Zn em sedimentos superficiais do Rio Doce usando

extração ácida assistida por ultrassom, 16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, SP, 2011.

SILVA, M. S., MIMURA, A.M.S.; PORTILHO, G.; GAMA, R.; SILVA, J.C.J. Determinação de Zn, Cu, Pb e Cr, em macroinvertebrados bentônicos por espectrometria de absorção atômica com chama, XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Lavras, MG, 2011.

OLIVEIRA, A.M.F.; AZEVEDO, A.B.R.; MIMURA, A.M.S.; BATISTA, C.A.T.; REIS, P.R.C.; LOWINSOHN, D.; SILVA, J.C.J. Estratégias para preparo de amostras de fertilizantes para determinação de espécies metálicas por FAAS, 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2012.

MIMURA, A. M. S.; CIMINELLI, V. S. T.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Determination of Cr, Cu and Zn by F AAS in River Sediment Samples Using Ultrasound-Assisted Extraction and Factorial Design, 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Foz do Iguaçu, PR, 2012.

OLIVEIRA, A. M. F.; MIMURA, A. M. S.; REIS, P. R. C.; SOUSA, R. A.; SILVA, J. C. J. Ultrasound-Assisted Method of Extraction of Cu, Cr, Pb and Zn in samples of mixed fertilizers and determination by F AAS, 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Foz do Iguaçu, PR, 2012.

MIMURA, A. M. S.; CIMINELLI, V. S. T.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Determinação de Cd e Pb por GF AAS em sedimentos após extração assistida por ultrassom, XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, MG, 2012. Trabalho apresentado sob as formas oral e pôster.

AZEVEDO, A. B. R.; MIMURA, A. M. S.; OLIVEIRA, A. M. F.; SOUSA, R. A. Determinação de Crômio em Velas de Aniversário (tipo Estrela) por Digestão Ácida e F AAS, XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, MG, 2012.

NOGUEIRA, F. S.; MIMURA, A. M. S.; SILVA, J. C. J.; SOUSA, R. A. Aplicação de resina de troca iônica para tratamento de resíduos químicos contendo Cr, Fe e Mn, XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Ouro Preto, MG, 2012.

4) Artigos submetidos

JUNIOR, R.; MIMURA, A.M.S.; SILVA, J.C.J.; FROES, R.; CIMINELLI, V.S.T. Evaluation of heavy-metal pollution in bottom sediments from São Francisco River and its tributaries, Minas Gerais, Brazil, by ICP-MS and microwave sample preparation. Artigo submetido à revista Journal of Soils and Sediments em 2012.

MIMURA, A. M. S.; CIMINELLI, V. S. T.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Factorial design to simultaneous extraction of Cr, Cu and Zn in river sediment with ultrasound and determination by F AAS. Artigo submetido à revista International Journal of Environmental Analytical Chemistry em 2013.

MIMURA, A. M. S.; CIMINELLI, V. S. T.; OLIVEIRA, M. A. L.; SILVA, J. C. J. Determination of Cr, Cu and Zn by Flame Atomic Absorption Spectrometry (F AAS) in Sediment Samples Using Acid Extraction. Artigo submetido à revista Analytical Methods em 2013.

ANEXO II – Protocolo para determinação de metais em sedimentos

1. Preencher um banho de ultrassom com aproximadamente 7 litros de água destilada.
2. Ajustar o sensor de temperatura para 60 °C e aguardar o tempo necessário para que tal temperatura seja atingida.
3. Pesquisar 0,1000 g de sedimento, em tubos de *Falcon*.
2. Adicionar 7 mL de HF e 3 mL HCl ao sedimento.
3. Preparar um branco de extração (sem o sedimento).
4. Tampar os tubos e colocá-los no banho de ultrassom, na região central.
5. Manter sob sonicação durante 3 h, com o sensor de temperatura do banho ajustado a 60 °C.
6. Centrifugar as amostras a 1000 rpm durante 10 min.
7. Transferir o sobrenadante para outro tubo de *Falcon*.
8. Completar o volume com água deionizada para 13 mL.
9. Realizar a determinação de Cr, Cu e Zn por FAAS, conforme as condições da Tabela 6.
10. Diluir a amostra 10 vezes com água deionizada para a determinação de Cd e Pb por GF AAS.
11. Realizar a determinação de Cd e Pb por GFAAS, conforme as condições da Tabela 7, medindo a absorbância em área e ajustando as temperaturas para Cd (com a pirólise em 500 °C e atomização em 800 °C) e para Pb (usando os modificadores: 15 µg de Pd e 10 µg de Mg, com pirólise em 1000 °C e atomização em 1300 °C).