



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de
sedimentos do Rio Uberabinha
(Uberlândia - Minas Gerais)**

Dissertação de Mestrado

Mestrando: Luciano Alves da Silva

Orientador: Prof^a. Dra. Luciana Melo Coelho

Co-orientador: Prof^a. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

Março de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de
sedimentos do Rio Uberabinha
(Uberlândia - Minas Gerais)**

Dissertação de Mestrado

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Mestrando: Luciano Alves da Silva

Orientador: Prof^a. Dra. Luciana Melo Coelho

Co-orientador: Prof^a. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

Março de 2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586a Silva, Luciano Alves da, 1978-
Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de
sedimen-
tos do Rio Uberabinha (Uberlândia – Minas Gerais) / Luciano
Alves da Silva. - 2009.

52 f. : il.

Orientadora: Luciana Melo Coelho.

Co-orientadora: Nívea Maria Melo Coelho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia
Progra-

ma de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Sedimentos e depósitos - Uberabinha, Rio (MG) -
Teses. I. Coelho, Luciana Melo. II. Coelho, Nívea Maria
Melo. III. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

CDU:

551.3.051

Elaborado pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
E-mail: cpgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385



ALUNO(A): LUCIANO ALVES DA SILVA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 89382

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Avaliação da biodisponibilidade de metais em amostras de
sedimento do Rio Uberabinha (Uberlândia – MG)”***

ORIENTADORA:

PROFª DRA. LUCIANA MELO COELHO

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco 1X, no Campus Santa Mônica, no dia 27 de março de 2009, às 9:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA:

Profª Dra. Luciana Melo Coelho
(Departamento de Química / UFG - Catalão)

Profª Dra. Vânia Rosolen
(Instituto de Geografia / UFU)

Profª Dra. Letícia Malta Costa
(Departamento de Química - UFMG)

Uberlândia, 27 de março de 2009.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar ao Altíssimo Criador, meu Deus Jeová, por ter nos criado com a inteligência e capacidade para realizar tantas coisas maravilhosas. Por ter me dado força e coragem para chegar até aqui.

A minha orientadora e co-orientadora pela grande ajuda e paciência a mim prestada.

A Fapemig e CNPq pelo financiamento do projeto de pesquisa (CRA 1768/06).

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU).

A minha querida mamãe e aos meus amados irmãos que tanto me apoiaram nessa jornada.

A minha amável namorada pelo apoio e compreensão dedicada a mim.

Aos meus amigos, aqueles presentes e aqueles distantes que me foram de grande encorajamento nos momentos difíceis.

A todos os meus professores da graduação e pós-graduação que me incentivaram a nunca desistir dos meus sonhos e objetivos.

SUMÁRIO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA	i
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA	ii
AGRADECIMENTOS	v
SUMÁRIO	vi
Lista de Tabelas	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. OS SEDIMENTOS E SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL	15
3.2. Metais: ocorrência, toxicidade e aplicações.	19
3.2.1 Cádmio	19
3.2.2 Chumbo	20
3.2.3 Cobre	21
3.2.4 Cromo	22
3.2.5 Zinco	23
3.3. Métodos de extração sequencial	24
3.3.1. Método de extração BCR	25
3.3.2. Outros métodos de extração	27
3.4. MÉTODOS DE DIGESTÃO POR MICROONDAS	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE AMOSTRAGEM	33
4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS	35
4.3. PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO	36
4.3.1. Instrumentação e acessórios	36
4.3.2. Reagentes e soluções de REFERÊNCIA	36
4.3.3. Determinação dos metais	38
4.3.4. Extração química sequencial: o método BCR	39
4.4. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS	40
4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS PELO FORNO DE MICROONDAS COM CAVIDADE	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS	43
5.2. PREPARO DAS AMOSTRAS PELO FORNO DE MICROONDAS	44
5.3. EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL: O MÉTODO BCR	46
5.4. IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS	49
6. CONCLUSÕES	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
MINGORANCE, M. D., PÉREZ-VAZQUEZ, M. L., LACHICA, M., Trace elements in coronary heart disease. J. Anal. At Spectrom. 8, 1993, 843.	64
ANEXO:	66
RESOLUÇÃO CONAMA 344/04	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de um forno de microondas convencional.....	32
Figura 2: Localização do Rio Uberabinha na Bacia Paranaíba.....	34
Figura 3: Localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos no Rio Uberabinha.	35
Figura 4: Curva de calibração para o forno de microondas.	44
Figura 5: Distribuição de Cobre nos pontos de coleta e em cada etapa de extração	55
Figura 7: Distribuição de Cromo nos pontos de coleta e em cada etapa de extração.	57
Figura 8: Distribuição de Zinco nos 5 pontos de coleta e em cada etapa de extração.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Protocolo BCR de extração sequencial.....	27
Tabela 2: Fase extraída e extratores usados no protocolo de extração proposto por Förstner..	29
Tabela 3: Extração de metais associados as diferentes fases químicas nos sedimentos.....	30
Tabela 4: Condições operacionais do aparelho de espectrômetro absorção atômica por chama.	38
Tabela 5: Programa de digestão das amostras de sedimentos no forno de microondas	42
Tabela 6: Níveis de potência do forno de microondas utilizado para calibração, variação da temperatura e potência real obtidas.....	43
Tabela 7: Resultados da extração ácida em forno de microondas em mg/Kg de sedimentos com n = 9.	45
Tabela 8: Concentrações totais de Cu (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.	47
Tabela 9: Concentrações totais de Pb (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração..	47
Tabela 10: Concentrações totais de Cr (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.	48
Tabela 11: Concentrações totais de Zn (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.	48
Tabela 12: Concentrações totais de Cd (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.	49
Tabela 13: Tabela com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/04	50
Tabela 14: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 1.	50
Tabela 15: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 2.	52
Tabela 16: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 3.	52

Tabela 17: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 4.	53
Tabela 18: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 5.	53

RESUMO

Com o aumento das atividades antrópicas tais como industrialização e urbanização a carga de metais tóxicos que chega aos corpos hídricos tem aumentado cada vez mais. Estas atividades são responsáveis pela entrada de quantidades expressivas de elementos tóxicos nas águas superficiais, afetando negativamente a qualidade dos sedimentos. Os sedimentos podem estocar substâncias perigosas ou, então, atuar como uma fonte secundária de poluição pela liberação de contaminantes no sistema aquático. Tal comportamento pode representar um risco para o meio ambiente e saúde humana. O objetivo do presente trabalho foi determinar a concentração pseudo-total e a fração biodisponível de alguns elementos considerados tóxicos para o ambiente e a saúde humana como o Cd, Pb, Cu, Cr e Zn em sedimentos coletados em diferentes pontos do Rio Uberabinha (Uberlândia, MG). Para tal objetivo foi aplicado o protocolo de extração química sequencial proposto pelo Standarts, Measurements and Testing Programs (Community Bureau of References - BCR). Este método consiste em extrair os metais ligados as frações dos carbonatos, óxidos de ferro, manganês e alumínio e a fração ligada à matéria orgânica. Além dessas frações se recomenda uma etapa extra de digestão conhecida como *pseudo-total*. Essa última está relacionada com os metais ligados a alguns silicatos e nos minerais primários. Os metais foram determinados por espectrometria de absorção atômica por chama. Para comparação dos dados, as amostras de sedimento foram submetidas à digestão em fornos de microondas com cavidade e, posteriormente, os metais determinados no espectrômetro de absorção atômica por chama. Com os resultados obtidos pode-se avaliar a qualidade dos sedimentos do Rio Uberabinha e o potencial de toxicidade e disponibilidade dos metais no ambiente.

O estudo proposto possibilita avaliar a biodisponibilidade dos metais tóxicos e, por consequência, prever os riscos destes no ambiente.

Os resultados evidenciam que nos cinco pontos de coleta a quantidade de metal encontrada nos sedimentos não foi significativa. O chumbo foi uma exceção, pois apresentou valores acima do referenciado pela resolução do CONAMA.

ABSTRACT

The increase in human activities such as industrialization and, urbanization is responsible for an high disposal of toxic metals in water bodies. These activities are responsible for the introduction of significant quantities of toxic elements in natural waters adversely affecting the quality of sediments. The sediments can accumulated hazardous substances, or act as a secondary source of pollution through the releasing of contaminants in aquatic systems. Such behavior can be dangerous to the environment and human health.

The goal of this study was to determine the total concentration and bioavailability of some elements considered toxic to the environment and human health such as Cd, Pb, Cu, Cr and Zn in sediments collected in different parts of the river Uberabinha (Uberlândia, MG). For this purpose, the sequential chemical extraction method proposed by Standards, Measurements and Testing Programs (Community Bureau of References - BCR) was applied. In this method, the metals are extracted from fractions of carbonates, iron, manganese and aluminum oxides and the fraction bound to organic matter. Additionally, other step "pseudo-total" is recommended. This step is used to evaluate the metal boudend to some silicates and primary minerals. The metals were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The metals extracted were: cadmium, chromium, copper, zinc and lead. For data comparison samples of sediments were decomposed intocavits microwave oven, and subsequently the metals were also determined by flame at abs spec (FAAS). The results allowed to evaluate the quality of sediments in the Rio Uberabinha and the potential mobility and toxicity of these elements.

Affer the proposed study it is able to evaluate the bioavailability of toxic metals and, consequently, provides the risk of the environment.

The results show that the five points to collect the amount of metal found in the sediment was not significant. Lead was an exception, as mentioned above the values presented by the CONAMA resolution.

1. INTRODUÇÃO

O Rio Uberabinha é um tributário da Bacia do Rio Araguari. Possui extensão de aproximadamente 140 km sendo que, no meio de seu curso (80 km da nascente), está localizado o município de Uberlândia (Mesoregião do Triângulo Mineiro, MG). A escolha deste rio para o desenvolvimento desta dissertação deve-se ao fato de que não foram encontrados na literatura trabalhos relacionados à quantificação de metais em seus sedimentos. Além disso, levou-se em consideração o fato de que as águas deste rio são usadas para o abastecimento público da cidade de Uberlândia (população média do município em torno de 700 000 habitantes), para irrigação (cana-de-açúcar, soja, milho, pastagem e outras) e geração de energia elétrica. Tendo em vista a importância desse rio para a cidade e região faz-se necessário um monitoramento ambiental, especialmente quanto à concentração de metais. Uma das formas de conduzir este monitoramento é avaliar os possíveis metais que podem estar fixados no sedimento.

Os sedimentos são constituídos de partículas minerais (areia, silte e argila) e matéria orgânica que estão depositados nos cursos d'água. Possui função vital para manter o ecossistema aquático, porém, eles podem ser potencialmente perigosos para a vida aquática e humana, pois podem atuar como uma armadilha geoquímica, ou seja, os sedimentos podem fixar mais ou menos poluentes.

Entre os sérios problemas relacionados aos sedimentos estão aqueles que possuem metais ligados a sua estrutura (FORSTNER, 1981). Os metais estão presentes nos sedimentos em quantidade traço, porém essa quantidade pode aumentar expressivamente devido a atividades antropogênicas, como por exemplo, descargas de efluentes industriais e de esgoto, mineração, aplicação de fertilizantes e pesticidas, entre outros. Existe a possibilidade do metal depositado no fundo do rio como sedimento voltar para a fase líquida por meio de processos químicos e bioquímicos, que incluem: variação da salinidade, temperatura, pH, atividade de microorganismos e o tamanho das partículas em suspensão (HOROWITZ, 1991).

Desta forma, a qualidade físico-química dos sedimentos deve ser entendida como um parâmetro para medir e definir o nível de qualidade dos recursos hídricos.

Com o objetivo de avaliar as concentrações de alguns metais em sedimentos, a Comissão Europeia propôs um método de extração sequencial por meio da Standards,

Measurements and Testing Programs (Community Bureau of References - BCR). Este método compreende um protocolo com três etapas de extração, isto é, extração dos metais nas formas trocável, redutível e oxidável, conhecido comumente por protocolo BCR (BASÍLIO, 2005). As três etapas juntas perfazem um tempo de extração das amostras de aproximadamente 54 horas.

Neste contexto, este trabalho de dissertação está alicerçado na avaliação ambiental do Rio Uberabinha por meio da análise dos sedimentos. A extração química sequencial e a quantificação dos elementos Cu, Cr, Cd, Pb e Zn foram feitas para avaliar a biodisponibilidade dos mesmos e o risco ambiental. Foi empregado um forno de microondas com cavidade para digestão em etapa única das amostras de sedimento. A digestão empregando radiação microondas foi feita com o objetivo de comparar os dados obtidos nessa digestão com os dados obtidos pela extração sequencial (BCR).

Os metais Cu, Cr, Cd, Pb e Zn foram escolhidos devido ao seu potencial tóxico para o homem e para a biota aquática e por serem resíduos comuns das atividades humanas que são depositados nos solos ou lançados com frequência nos rios.

Os resultados obtidos são de grande importância para a avaliação da qualidade do Rio Uberabinha quanto à biodisponibilidade desses metais e a possível bioacumulação dos mesmos na biota aquática e em seres humanos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi determinar a concentração e avaliar a biodisponibilidade de alguns metais em amostras de sedimentos do Rio Uberabinha (Uberlândia, Minas Gerais) como proposta de avaliação da qualidade deste rio.

Desta forma, pretendeu-se:

- Determinar as concentrações dos metais Cd, Cr, Cu, Pb e Zn que podem estar fixados nos carbonatos, óxidos de Fe, Mn, Al e a matéria orgânica dos sedimentos.
- Avaliar a biodisponibilidade dos metais nos sedimentos;
- Comparar os resultados da extração química seqüencial BCR com os resultados da obtidos após digestão das amostras empregando um forno de microondas com cavidade;
- Avaliar o impacto ambiental por meio da biodisponibilidade dos metais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. OS SEDIMENTOS E SUA IMPORTÂNCIA AMBIENTAL

O termo “sedimento” vem do latim e significa “algo depositado”. No ciclo de transformações das rochas se origina os sedimentos naturais. Isso acontece através do conjunto de fenômenos físicos e químicos que as rochas sofrem durante o passar dos anos. Os sedimentos são constituídos por materiais orgânicos e inorgânicos. A parte inorgânica é uma mistura de minerais, sendo argilas, silte e areia que se origina da alteração das rochas. A parte orgânica é proveniente da ação dos seres vivos, vegetais e animais, que lança restos orgânicos nos corpos d’água que se depositam no fundo dos rios e mares formando os sedimentos (RIBEIRO, 2002).

Os sedimentos são camadas de partículas finamente granuladas, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos hídricos, como lagos, rios e oceanos. A dinâmica dos sedimentos compreende três fases em seqüência:

- o arraste de partículas ou decomposição de seres vivos;
- a sedimentação desses materiais ou a precipitação de elementos;
- e o acúmulo, deposição ou armazenagem dos mesmos no leito dos lagos, rios e oceanos.

Os sedimentos desempenham um papel importante nos ambientes aquáticos uma vez que são fontes de alimentos e habitat para a fauna. Os sedimentos também são responsáveis pela turbidez dos corpos hídricos, além de apresentar alta capacidade de retenção e acumulação espécies químicas orgânicas, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicas, como os metais. Menos de 1% das substâncias que atingem um sistema aquático são dissolvidas em água e, conseqüentemente, mais de 99% são estocadas no compartimento sedimentar (FÖRSTNER *et al.* 1995).

Nos últimos anos, tem aumentado a investigação sobre metais presentes em sedimentos, não mais como um reservatório ou ambiente de deposição de espécies químicas, mas sim como um compartimento aquático ativo que desempenha um papel fundamental na redistribuição dessas espécies à biota aquática. Os sedimentos já foram considerados um compartimento de acumulação para espécies contaminantes. Alguns pesquisadores revelam, contudo, que essas espécies são geralmente liberadas do leito dos sedimentos, podendo contaminar a água e, através deste fluido, outros sistemas ambientais que, mesmo muito

tempo após eliminação das fontes ativas de poluição, podem ser atingidos. Por consequência, a contaminação do sedimento é um grande problema de poluição ambiental em todo o mundo (RIBEIRO, 2002).

Algumas mudanças nas condições físico-químicas do ambiente aquático tais como pH, oxigênio dissolvido, mudanças das condições do potencial redox, aumento da concentração de ligantes orgânicos, ação de bactérias, entre outros, podem liberar contaminantes do sedimento, afetando a qualidade da água e originando bioacumulação e transferência na cadeia trófica. A grande quantidade de metais tóxicos no solo e sedimentos pode ocorrer pela atividade geoquímica e antropogênica. Os elementos derivados das rochas por processos temporais naturais estão relacionados ao processo geoquímico. Esses elementos podem ser transportados para os rios através da erosão das planícies e do solo contendo elementos-traços (RIBEIRO, 2002). O intemperismo das rochas e solos provoca modificações significativas no meio. Reações químicas ocorrem nesse processo formando novos compostos que podem favorecer o enriquecimento de elementos-traços (BARRETO, 1998).

Grandes quantidades de metais nos sedimentos podem indicar enriquecimento de origem geogênica. Assim, os organismos vivos podem ser afetados negativamente. (ALLOWAY & AYRES, 1994).

Além do enriquecimento geoquímico natural, a urbanização e industrialização vêm acompanhadas de uma gama de atividades humanas que tem contribuído muito para a contaminação do solo, da água e dos sedimentos com metais tóxicos. Atividades como mineração, despejos de efluentes domésticos e industriais, drenagens urbanas e agrícolas, emissão de poluentes atmosféricos, indústria de fabricação de baterias, tintas, polímeros, ligas metálicas entre outras são as principais responsáveis pela contaminação. A isso se soma os produtos agrícolas que podem ser considerados fontes de elementos tais como Cd, Cr, Pb, Zn, Cu e outros metais (FERREIRA, 2001).

Considerando que esses poluentes não são degradáveis, eles se acumulam em formas químicas que muitas vezes são mais reativas que as naturalmente formadas (GLEYZES *et al.*, 2002).

Portanto, a bioacumulação de elementos de alta toxicidade chega à cadeia alimentar causando efeitos adversos à saúde e perturbação no ecossistema (GLEYZES *et al.*, 2002).

Os metais são encontrados no ambiente de quatro formas: dissolvido no sedimento, trocável em compostos orgânicos e inorgânicos, componente estrutural dos minerais e

precipitado insolúvel com outros componentes (AHUMADA *et al.*, 1999, KAASALAINEN & YLI-HALLA, 2003).

A distribuição dos elementos traços nos sedimentos depende da forma em que estão ligados as partículas e em quais frações estão associados.

Diante disso, os sítios de ligações e associações de fase podem ser identificados e usados para avaliar o potencial de remobilização e os riscos induzidos (SUTHERLAND *et al.*, 2000).

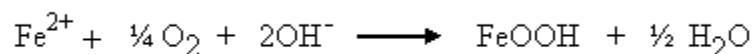
Alguns trabalhos de extração sequencial química de metais em sedimentos têm determinado essas frações geoquímicas através do ataque com uma série de reagentes específicos capazes de extrair metais das frações geoquímicas denominadas:

- Fração Trocável: fração mais lábil em que os metais adsorvidos nos argilo-minerais estão ligados por meio de forças eletrostáticas. Nessa fração os metais são liberados facilmente quando as propriedades físico-químicas da água são alteradas.

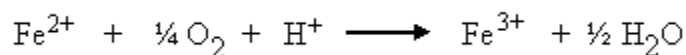
- Fração ligada aos Carbonatos: os metais estão ligados aos carbonatos, que são precipitados ou co-precipitados. O abaixamento do pH provoca a solubilização desses metais e os torna biodisponíveis.

- Fração Redutível ou fração associada aos óxidos de Fe-Mn: nesta fração os metais estão ligados aos óxidos por meio de ligações coordenadas com o oxigênio (O₂) e a hidroxila (OH⁻) na superfície dos metais. Com a variação do pH (equações 1 e 2) e das condições anóxicas os óxidos se tornam solúveis e os metais se tornam mais lábeis, conforme equações a seguir (DANG *et al.*, 2002)

Aumento do pH: equação 1



Diminuição do pH: equação 2



- Fração Orgânica: os metais estão ligados à matéria orgânica por complexação através dos grupos carboxílicos e OH fenólicos. Em condições oxidantes a matéria orgânica é degradada e os metais ficam livres no meio aquático.

- Fração Residual: os metais associados a essa fração dificilmente será disponibilizado ao meio pelo fato de estarem fortemente ligados a cristaloquímica mineral dos sedimentos.

As frações mineralógicas são de importância fundamental para a análise dos sedimentos, visto que através destas é possível determinar o potencial de liberação do metal para o meio aquático.

Outro aspecto importante para a análise ambiental dos sedimentos é o tamanho das partículas. De acordo com o tamanho da partícula podem-se classificar os sedimentos em areia (partícula entre 2,00 e 0,062 mm), silte (0,062 e 0,00394 mm) e argila (0,00394 a 0,0002 mm) (CONAMA, 2004).

Quanto menor a partícula de sedimento, maior é a troca entre íons presentes na água com o sedimento. Isso ocorre não só pela existência de uma maior superfície de contato, mas também porque nessa fração ocorrem argilominerais de diferentes grupos. Os argilominerais contem uma alta capacidade para troca catiônica. O que se observa é que à medida que o grão diminui as quantidades de contaminantes aumentam no sedimento (LEMES *et al.*, 2003).

Estudos recentes reportam que a fração adequada a ser utilizada para a extração de metais é inferior a de 0,0625 mm, fração esta que corresponde ao material transportado na suspensão por longas distâncias pela correnteza. (LEMES *et al.*, 2003). Em comparação com outras frações, essa é a que contem a maior quantidade de metais adsorvidos. Isso ocorre por que essa é a mais fina entre as frações do sedimento e existe uma grande interação na superfície da mesma.

O objetivo de separar granulometricamente o sedimento é minimizar a fração do sedimento que é quimicamente inerte, como grãos de quartzo. Dessa forma, pode-se aumentar a fração rica em hidratos, sulfetos e matéria orgânica que apresentam formas químicas mais reativas de metais, possibilitando o trabalho com poucas amostras de cada localidade (CONCEIÇÃO, 2004). Sendo assim, a fração que contem matéria orgânica tem grande importância para o estudo dos sedimentos.

Grande parte dos sedimentos é constituída por matéria orgânica. Esta pode ser carbonífera e betuminosa ou uma mistura das duas (MELENDEZ & FUSTER, 1978). Com o aumento da matéria orgânica aumentam os sítios de adsorção, resultando na menor quantidades de metais na fase aquosa. A adsorção dos metais pode ser afetada por dois fatores: a hidrofobicidade do poluente e a fração da matéria orgânica no sedimento. Muitos compostos hidrofóbicos podem ser altamente adsorvidos em um sistema aquático (MACKAY *et al.*, 1985). As substâncias húmicas presentes na matéria orgânica são importantíssimas no que diz respeito à adsorção e redução de metais para estados de oxidação solúveis em águas

naturais. Por exemplo, cerca de 90% do ferro solúvel estão ligados as substâncias húmicas (RESENDE *et al.*, 2002).

Desta forma, a análise química de sedimentos fornece uma eficiente ferramenta para o gerenciamento da qualidade hídrica (FÖRSTNER, 2004).

3.2. METAIS: OCORRÊNCIA, TOXICIDADE E APLICAÇÕES.

Os metais quantificados nesse trabalho foram: cádmio, chumbo, cobre, cromo e zinco. São metais que, se introduzidos no organismo humano em concentrações elevadas podem provocar inúmeras doenças, em decorrência do efeito acumulativo, podendo causar até a morte.

3.2.1 Cádmio

O cádmio ocorre na natureza geralmente associado a outros metais, como o zinco e o chumbo. Esse metal ocupa o 67º lugar em abundância na crosta terrestre. Do processo de extração e processamento do zinco e do chumbo, resulta uma quantidade significativa de cádmio, na forma de CdO (óxido de cádmio). Seus principais minerais são o sulfeto de cádmio CdS e óxido de cádmio CdO, associados a outros minerais (BURGUERA *et al.*, 1995).

A forma mais comum no ambiente aquático é o cátion bivalente (Cd^{2+}) ou complexado em matéria orgânica e inorgânica (AZEVEDO & CHASIN, 2003). Entre os metais bivalentes é o que está mais fracamente ligado ao sedimento, sendo encontrado nas frações trocáveis e carbonatos, óxidos de ferro e manganês, apresentando, portanto uma maior mobilidade em ambientes aquáticos que outros metais (ALLOWAY & AYRES, 1994; McLEAN & BLEDSOE, 1992).

O cádmio foi descoberto em 1817 e suas aplicações industriais demoraram a ser difundidas. Somente após 50 anos de sua descoberta, as valiosas propriedades metalúrgicas deste elemento químico foram evidenciadas, sendo que, entre elas, destacam-se a alta resistência à corrosão e a sua aplicação no processo da galvanização. Outras aplicações também foram evidenciadas, como por exemplo, seu emprego no pigmento amarelo para

tintas e, mais recentemente, em baterias recarregáveis de níquel – cádmio, entre outros (BURGUERA *et al.*, 1995).

O cádmio não apresenta função biológica essencial, sendo altamente tóxico para plantas e animais. O cádmio é pouco absorvido por meio do trato gastrointestinal. Após a absorção, o metal é transportado pelo sangue, ligando-se às células sanguíneas. O cádmio se distribui primeiro no fígado e depois se redistribui lentamente para os rins, na forma de um complexo de cádmio-metalotioneína. Depois desta redistribuição, aproximadamente 50% do total de cádmio no corpo encontra-se alojado nos rins e no fígado (IYENGAR *et al.*, 1998).

O tempo de meia-vida do cádmio no sangue é de 10 a 30 anos. Consequentemente, com a exposição ao meio ambiente, a concentração do metal nos tecidos cresce no decorrer da vida. Geralmente, a eliminação fecal em forma de sulfeto é mais importante que a excreção urinária do metal (DAS *et al.*, 1995). Nos casos de ingestão oral, os efeitos incluem náuseas, vômito, salivação excessiva, diarreia e dores abdominais. Os efeitos tóxicos de uma longa exposição ao cádmio incluem danos nos sistemas gastrointestinal, respiratório e também nos rins. Os danos renais incluem proteinúria (excreção de proteínas de baixo peso molecular) e um decréscimo na taxa de filtração glomerular (diminuição na reabsorção de enzimas, aminoácidos, glicose, cálcio, cobre e fosfato inorgânico), são danos mais comuns para intoxicação com o cádmio. Estudos mostraram que mesmo quando a exposição ao cádmio é interrompida, a proteinúria não diminui, e a disfunção tubular renal e a filtração glomerular reduzida pioram (USPHS 1997, GOYER 1996). Além disso, a exposição ao cádmio pode levar a problemas no tecido ósseo (LARINI, 1997; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

No ambiente aquático, o cádmio é oxifílico e sulfofílico. Muitos tipos de matéria orgânica, como açúcares, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos hidroxílicos de natureza aromática e alifática, complexam o cádmio. Nas águas naturais o cádmio é encontrado principalmente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão. A sua adsorção ao sedimento aumenta com o pH e a partir de um pH maior ou igual a 7 praticamente todo metal é adsorvido.

3.2.2 Chumbo

O chumbo é um metal abundante na crosta terrestre, aproximadamente 16mg/Kg sendo encontrado agregado a vários minerais, sendo um dos mais importante a galena (PbS). Sua forma predominante no ambiente é o íon Pb^{+2} , embora seja encontrado como Pb^{+4} , porém em

pequenas quantidades. Esse metal chega até o meio ambiente através de fontes naturais, deposição atmosférica, lixiviação do solo e atividades humanas. Formas orgânicas tóxicas estão também presentes no meio ambiente, advindas de fontes tais como metilação química e biológica de chumbo inorgânico em sedimentos anaeróbicos. Quando esse metal se encontra no meio aquático entra em equilíbrio entre o sedimento e a fase aquosa. Isso acontece devido às condições de pH e a composição química do meio (SADIQ 1992). Quando o pH se eleva acima de 6, há a formação de $Pb(OH)_2$. No sedimento, a adsorção do chumbo ocorre principalmente devido a quantidade de matéria orgânica e o tamanho das partículas (SILVA, 2002).

A tendência do chumbo é formar compostos com ânions que têm uma baixa solubilidade, como hidróxidos, carbonatos e fosfatos. Sendo assim, a quantidade de chumbo que permanece em solução em águas de superfície depende do pH e da salinidade. Além disso, uma fração significativa de chumbo insolúvel pode ser incorporada em material particulado de superfície de escoamentos, ou como íons sorvidos (absorvidos e adsorvidos) ou cobertura de superfície em sedimento, ou pode ser transportada como parte de matéria orgânica. A maior parte do chumbo é retida nos sedimentos e é muito pouco transportado em água de superfície e água subterrânea. A biodisponibilidade de chumbo aumenta quando o chumbo forma complexo com substâncias orgânicas como ácidos húmicos e fúlvicos. Esses agentes quelantes podem aumentar a disponibilidade do metal em solução em até 60 vezes, tornando-o um problema ambiental (McLEAN & BLEDSOE, 1992; AZEVEDO & CHASIN, 2003).

O chumbo não tem função nutricional, bioquímica ou fisiológica. Mesmo em pequenas quantidades (1mg) no organismo humano, uma série de efeitos adversos foram associados. Como o tempo de degradação do chumbo é muito longo o processo de acumulação pode provocar diversos efeitos no organismo. Esses efeitos incluem distúrbios no sistema nervoso, anemia e síntese de hemoglobina diminuída, doença cardiovascular, além de distúrbios no metabolismo ósseo, na função renal e na reprodução (USPHS 1997, BERNARD *et al.* 1995, GOYER 1996).

3.2.3 Cobre

O cobre aparece no meio ambiente de forma abundante, aproximadamente 50 mg/Kg, ocupando o 26º lugar em abundância na crosta terrestre. Encontra-se em quatro estados de

oxidação, na forma metálica Cu^0 , íon cobre monovalente Cu^{+1} , íon cobre bivalente Cu^{+2} e o íon cobre trivalente Cu^{+3} . No entanto, o que é encontrado com mais frequência é o Cu^{+2} (AZEVEDO & CHASIN, 2003; ALLOWAY & AYRES, 1994).

A contribuição antropogênica para que o cobre esteja no meio aquático se dá por meio de atividade de fundição, mineradora, queima de carvão e incinerações de resíduos. A mineração e refino de cobre têm destaque como fonte de contaminação por esse metal. (AZEVEDO & CHASIN, 2003; ALLOWAY & AYRES, 1994).

No sedimento, este elemento pode estar ligado a óxidos de ferro e manganês, minerais de argila e substâncias orgânicas. As condições redox, pH e ambientes oxidativos o tornam mais lábil no meio aquático (McLEAN & BLEDSOE, 1992; LOSKA & WIECHULA, 2000). No entanto, estudos têm mostrado frequentemente que a concentração de íon +2 livre é baixa, comparada aos níveis de cobre associados aos sedimentos suspensos e de fundo (USPHS 1997, MANCE *et al.*, 1984).

O cobre é um nutriente essencial que é incorporado em uma série de sistemas de enzimas de animais e de plantas. A deficiência humana é caracterizada pela anemia, resultante da síntese deficiente de hemoglobina (GOYER, 1996). No entanto, no extremo oposto, o excesso desse metal no organismo pode provocar vômitos, hipotensão, icterícia, coma, cirrose hepática e danos renais e cerebrais, podendo progredir a necrose hepática, colapso vascular e a morte se a intoxicação for aguda (USPHS, 1997; GAETRE & CROW, 2003). De acordo com a associação “American Water Works Association” (AWWA, 1964), a principal fonte de ingestão de cobre pelos seres humanos é por meio da alimentação. Um humano pode ingerir uma quantidade de 20.000 $\mu\text{g}/\text{dia}$ sem a ocorrência de sintomas. No entanto, se essa dieta passa de 100.000 $\mu\text{g}/\text{dia}$, os resultados são adversos. Uma doença rara, conhecida como doença de Wilson, é caracterizada pela retenção excessiva de cobre no fígado e excreção deficiente do cobre na bile, o que pode resultar em danos ao fígado e aos rins e anemia hemolítica (USPHS, 1997).

3.2.4 Cromo

O cromo, 7º elemento mais abundante na crosta terrestre, chega ao sedimento principalmente através das indústrias de cimento, fundição, aço e ligas, fertilizantes, lixos urbanos e industriais, e atividades de mineração. Em águas superficiais, o cromo se encontra na forma de (Cr^{+6}) (AZEVEDO & CHASIN, 2003). O íon Cr^{+6} está presente

predominantemente em forma solúvel. Essa forma solúvel pode ser estável o suficiente para ser transportada de uma região a outra no meio aquático. No entanto, o íon Cr^{+6} eventualmente será convertido em íon Cr^{+3} , por meio de espécies redutoras como substâncias orgânicas, sulfeto de hidrogênio, enxofre, sulfeto de ferro, amônio e nitrito (USPHS, 1997). A forma trivalente geralmente não migra significativamente em sistemas naturais. Ao contrário, ela é rapidamente precipitada e adsorvida a partículas suspensas e sedimentos de fundo. No entanto, mudanças nas propriedades químicas e físicas de um ambiente aquático podem resultar em mudanças no equilíbrio Cr^{+3} - Cr^{+6} possibilitando sua biodisponibilidade (RICHARD & BOURG, 1991).

O íon Cr^{+3} é considerado um nutriente traço essencial, necessário para o metabolismo de glicose, proteínas e gordura em mamíferos. Os sinais de deficiência em humanos incluem perda de peso e tolerância diminuída à glicose (USPHS 1997, GOYER 1996). No entanto, embora seja um nutriente alimentar essencial, doses muito alta podem ser prejudiciais (USPHS 1997). O íon Cr^{+6} é não-essencial e tóxico (GÓMEZ & CALLAO, 2006). Os compostos são corrosivos e reações alérgicas na pele ocorrem logo após o contato, independente da dose. Além disso, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC, em 1998, classificou os compostos de íon Cr^{+6} como carcinógenos.

3.2.5 Zinco

O zinco é um metal essencial para a nutrição geralmente encontrado com número de oxidação +2, exercendo papel fundamental como enzimáticos, estruturais e regulatórios em muitos sistemas biológicos. A deficiência em humanos pode resultar em consequências sérias para a saúde incluindo crescimento retardado, anorexia, dermatite, depressão e sintomas neuropsiquiátricos (GOYER 1996, AGGETT & COMERFORD, 1995). No extremo oposto, a exposição excessiva pela alimentação, tanto em humanos quanto em animais, podem causar distúrbio gastrointestinal e diarreia, dano pancreático e anemia (USPHS 1997, GOYER 1996). Devido à essencialidade do zinco, recomenda-se um nível de ingestão diário de 16 mg/dia para homens, e 13 mg/dia para mulheres.

Uma das formas de exposição elevada ao zinco é por meio da ingestão de águas contaminadas. Cerca de 20 a 30% do zinco ingerido pode ser absorvido por via gastrointestinal. Altas doses de zinco podem levar a diminuição de leucócitos e da

lipoproteína de alta densidade (HDL) e decréscimo das reservas de ferro do organismo (ATSDR, 2005).

O zinco é um dos elementos mais encontrados na natureza na forma de minerais como blenda, willemita, calamita e esfarelita, entre outros. A contribuição antropogênica relacionada com a contaminação de zinco é muito significativa. Esta é feita através de atividade como purificação de zinco, chumbo, cádmio, produção de aço, queima de carvão e atividades de mineração. O estado de oxidação no ambiente aquático mais comum é o Zn^{2+} , sendo distribuído entre a fase aquosa e sedimento (AZEVEDO & CHASIN, 2003). É encontrado adsorvido em argilominerais, carbonatos ou oxihidróxidos e óxidos de ferro e manganês. No entanto, a re-solubilização em fase aquosa, mais biodisponível, é possível, sob certas condições físico-químicas, como na presença de ânions solúveis, na ausência de matéria orgânica, minerais da argila e óxidos hidrosos de ferro e manganês, baixo pH e salinidade aumentada (USPHS, 1997). Pode ser hidrolisado em pH 7,5 formando $Zn(OH)_2$ em pH 8,0. Quando o pH fica abaixo de 6,5 o zinco complexa com a matéria orgânica e com os minerais em suspensão. Por ser possível essas condições no meio ambiente esse metal pode ser um problema ambiental.

3.3. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Muitos são os métodos de determinação de metais em sedimentos, entre eles, a determinação total de metais nos sedimentos. Porém, a simples determinação da concentração total não é suficiente para compreender o comportamento do metal no ambiente. Sendo assim é necessário um procedimento de extração sequencial. Este mostra em que fração do sedimento está ligada o metal analisado.

O procedimento de extrair metais sequencialmente é usada para fracionar as formas de metais que estão ligadas ao sedimento. Vários procedimentos foram desenvolvidos com esse objetivo, tanto para solos quanto para sedimentos. Para o presente trabalho esse procedimento é de grande importância, pois o objetivo é verificar a quantidade de metais distribuídos em cada fração da fase sólida.

Essas frações são solubilizadas através de uma série de reagentes seletivos, com o objetivo de extrair os metais traços (GLEYZES *et al.*, 2002). Para cada extrator, faz-se

separadamente a extração em cada fração do sedimento tornando disponível o metal de cada fração de sedimento (TESSIER *et al.*, 1978; URE *et al.*, 1996; GLEYZES *et al.*, 2002; FORSTNER, 2004).

Conforme reportado na literatura, são muitas as informações e vantagens obtidas através de extrações seqüenciais em relação às extrações em etapa única.

São elas:

- Os procedimentos permitem estimar o potencial de remobilização do metal em função das alterações no meio;
- A soma total de todas as frações pode ser comparada ao total do metal extraído em etapa única, o que funciona como uma forma de checagem interna de eficiência do método;
- Permite o entendimento da partição do sedimento entre água e sedimento;
- Procedimentos de extração sequencial simulam fenômenos que ocorrem na natureza.

O objetivo da extração sequencial é identificar as várias espécies em diferentes frações do sedimento e determinar a soma da concentração em cada etapa da extração. O extrator, juntamente com as condições operacionais na qual cada extração é efetuada determinam em qual fração do sedimento o metal será extraído (MESTER *et al.*, 1998).

3.3.1. Método de extração BCR

A extração química sequencial é uma técnica normalmente utilizada para fracionar as formas de metais presentes na fase sólida do solo e sedimento avaliando a mobilidade e o grau de toxicidade dos metais.

O protocolo de extração para o método BCR foi proposto pela “European Communities Bureau of Reference” (BCR). Esse protocolo foi elaborado através da adaptação de vários métodos de extração. Foi feito um estudo das condições de extração desses métodos e essas não estavam em conformidade entre si. Portanto, a União Européia sugeriu um estudo interlaboratorial, sendo feito vários ensaios resultando no protocolo BCR (URE *et al.*, 1993).

Esse método vem sendo utilizado para a extração de vários metais e consiste em três etapas sequenciais e uma quarta etapa chamada de *pseudototal*, por não extrair os metais que estão ligados à maioria dos silicatos.

Na primeira etapa, adiciona-se a 1 g de sedimento, pesado em balança analítica, 40 mL de solução de ácido acético $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ no frasco digestor e agita-se mecanicamente por 16 horas, a temperatura ambiente. O resíduo é centrifugado e lavado com água deionizada. O sobrenadante é recolhido e armazenado a temperatura de aproximadamente $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior leitura dos sinais analíticos. O objetivo dessa etapa é extrair os metais que são fracamente retidos na superfície dos sedimentos. Estes, por estarem ligados ao sedimento por ligações eletrostáticas fracas e precipitados junto aos carbonatos não necessitam de uma condição agressiva para a sua remobilização na solução. O processo envolvido nessa etapa é a troca iônica e a dissolução fraca dos metais ligados ao sedimento.

Na segunda etapa, adiciona-se ao resíduo da primeira etapa 40 mL de cloridrato de hidroxilamina ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) com pH ajustado para 1,5. Em seguida, agita-se mecanicamente o extrato por 16 horas, à temperatura ambiente. Após agitação, o resíduo é centrifugado e lavado com água deionizada. O sobrenadante é recolhido e armazenado a temperatura de aproximadamente $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior leitura dos sinais analíticos. A função desse reagente é extrair os metais ligados aos óxidos e hidróxidos de alumínio, manganês e ferro que ficam instáveis em condições redutoras.

Na terceira etapa de extração, adiciona-se ao resíduo da extração anterior, 10 mL de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$. A amostra é deixada por uma hora em temperatura ambiente com ocasional agitação manual. Em seguida, a amostra é aquecida em banho maria à temperatura de $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por mais uma hora até redução do volume de aproximadamente 3 mL, também com ocasional agitação manual. Outra alíquota de 10 mL de peróxido de hidrogênio é adicionada e a solução é reaquecida a $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ até próximo a secura. Com o extrato já frio, adiciona-se 50 mL de acetado de amônio 1 mol.L^{-1} com pH ajustado para 2,0. Volta-se agitar mecanicamente a solução por mais 16 horas a temperatura ambiente. O peróxido de hidrogênio reage com a matéria orgânica degradando-a sob condições oxidantes, liberando os metais a ela ligados. O acetato de amônio tem a função de evitar a readsorção dos metais. Os metais ligados aos sulfetos também são liberados nessa etapa de extração.

A quarta etapa consiste na adição de água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1) ao resíduo da etapa anterior. Sua função é liberar os metais que estão fortemente ligados aos minerais em sua estrutura cristalina, com exceção de alguns silicatos (LIMA *et al.*, 2001; MARIN *et al.*, 1997;

DAVIDSON *et al.*, 1994). É realizada pela adição de 10 mL de água régia no resíduo da terceira etapa. A digestão ocorre à temperatura ambiente por 16 horas e, em seguida, é aquecida por 2 horas a 90 ± 5 °C. Esse procedimento pode ser realizado em forno de microondas reduzindo o tempo de digestão (BASÍLIO *et al.*, 2005; GISMERA *et al.*, 2004).

A tabela 1 resume o protocolo BCR.

Tabela 1: Protocolo BCR de extração sequencial.

Etapa	Extratores	Vol. (mL)	Temp.	Tempo	Agitação
1	Ácido acético $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$	40	ambiente	16	40 rpm
2	Hidroxilamina $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2)	40	ambiente	16	40 rpm
	H ₂ O ₂ $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2)	10	ambiente	1	Ocasional
3	H ₂ O ₂ $8,8 \text{ mol.L}^{-1}$ (pH 2)	10	80 ± 5	1	Ocasional
	CH ₃ COONH ₄ 1 mol.L^{-1} (pH 2)	50	ambiente	16	40 rpm
4	Água régia (HCl:HNO ₃)	10	Digestão ácida em forno de microondas		

3.3.2. Outros métodos de extração

Outro método de extração sequencial muito utilizado desde os anos 80 foi proposto por Tessier *et al.* (1978) focado especialmente para avaliar poluição dos solos. No decorrer dos anos, algumas modificações foram feitas para aprimoramento deste método. Mudanças tais como: tempo de extração, relação massa-extrator, concentração dos reagentes e temperatura de extração. Esse método propõe um protocolo em cinco etapas de extração.

Etapa 1: a primeira fração extraída por esse método são as espécies metálicas fracamente adsorvidas, particularmente aquelas retidas na superfície do solo através de interações eletrostáticas fracas que podem ser disponibilizadas por processos de troca iônica. O reagente mais comumente usado é o cloreto de magnésio (MgCl_2 1 mol.L^{-1}) ou um sal acetato, particularmente acetato de amônio.

Etapa 2: a segunda fração extraída é aquela sensível às mudanças de pH. Os metais são liberados através de dissolução da fração do material sólido a pH 5. Nesse caso, uma solução de ácido acético/acetato de sódio é a mais utilizada.

Etapa 3: a terceira fração é aquela ligada aos óxidos de Fe, Al e Mn. O melhor reagente encontrado para avaliar o total de íons metálicos associados com estes minerais contém, em conjunto, agentes redutores e um ligante capaz de reter os íons liberados na forma solúvel. A eficiência do reagente é determinada pelo seu potencial de redução e pela sua habilidade em reagir com diferentes formas cristalinas dos oxihidróxidos de Fe e Mn. Os reagentes mais utilizados são: a hidroxilamina, ácido oxálico e o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Etapa 4: a quarta fração corresponde aos elementos que podem ser incorporados em muitas formas da matéria orgânica incluindo organismos vivos, revestimentos orgânicos sobre partículas inorgânicas e detritos bióticos. Nos solos, o material orgânico compreende principalmente polímeros conhecidos como substâncias húmicas e, em menor grau, produtos como carboidratos, proteínas, aminoácidos, gorduras e resinas. Sob condições oxidantes a matéria orgânica tende a se degradar, liberando os metais adsorvidos. Reagentes oxidantes como H_2O_2 e NaClO são frequentemente usados para extrair metais associados à matéria orgânica.

Etapa 5: a quinta fração corresponde à fração residual. Neste caso, os metais estão presentes nas estruturas cristalinas dos minerais primários e secundários. São extraídos através de uma digestão com ácidos fortes com HF , HClO_4 , HCl e HNO_3 .

Outro método que foca a avaliação de solos tratados com lodo que é reportado na literatura é o método de extração sequencial química proposto por Elliot, conforme descrição a seguir:

Etapa 1: fração solúvel em água e cátions trocáveis extraídos com MgCl_2 em pH 7 e agitação contínua por 20 min.

Etapa 2: cátions solúveis em ácido fraco extraído com $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$ (acetato de sódio) em pH 5 com acetato de amônio.

Etapa 3: cátions ligados aos óxidos de Fe e Mn extraídos com uma mistura de oxalato de amônio $0,175 \text{ mol.L}^{-1}$ e ácido acético $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Etapa 4: cátions fortemente associados à matéria orgânica extraídos com pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{P}_7$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Etapa 5: fração residual determinada por digestão ácida em forno de microondas usando HF ou HNO_3 .

A soma de todas as frações será o total de metais presente na amostra de solo.

Pode-se citar também o método de extração proposto por Förstner, que é recomendado para solos e sedimentos que se espera encontrar uma grande quantidade de metais nas frações

ligadas aos óxidos e matéria orgânica. Nesses casos, é recomendado que se usem métodos de extração com maiores números de etapas. A tabela 2 resume o referido método.

Tabela 2: Fase extraída e extratores usados no protocolo de extração proposto por Förstner.

Etapa	Extração	Extrator
1	Fase trocável	Acetato de amônio 1 mol.L ⁻¹ (pH 7)*
2	Fase associada aos carbonatos	Acetato de sódio 1 mol.L ⁻¹ (pH 5)*
3	Fase facilmente redutível ligada aos oxihidroxidos (Fe, Mn e Al)	Cloridrato de Hidroxilamina 0,1 mol.L ⁻¹ (pH 2)*
4	Fase moderadamente redutível ligada aos óxidos de Fe, Mn e Al	Oxalato de amônio 0,2 mol.L ⁻¹ (pH 2)*
5	Fração ligada à matéria orgânica	Água oxigenada 8,8 mol.L ⁻¹
6	Fração residual	Água régia em forno de microondas

*Ajuste do pH com ácido nítrico (HNO₃)

São muitos os métodos de extração sequencial, mas os mais usados e citados pelos autores de trabalhos relacionados com extração de metais em sedimentos são: o protocolo BCR, Tessier e Förstner (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981). A tabela 3 mostra outros métodos de extração sequencial.

A literatura faz referência a vários esquemas e reagentes que são usados com vantagens e desvantagens, não existindo um protocolo ou reagente ideal para todos os usos e objetivos. A escolha do procedimento deve estar relacionada com um objetivo definido levando-se em consideração a natureza da amostra. O método BCR foi escolhido porque é reconhecido internacionalmente e o mais utilizado para sedimentos de rios. Para a checagem da eficiência, da extração recomenda-se o uso de outros métodos. Um dos mais utilizados é a digestão da amostra através de um forno de microondas.

Tabela 3: Extração de metais associados as diferentes fases químicas nos sedimentos.

Fase Química	Extratores
Adsorção e troca catiônica	BaCl ₂ 0,1 mol.L ⁻¹ , MgCl ₂ 0,3 mol.L ⁻¹ , CH ₃ COONH ₄ 0,1 mol.L ⁻¹
Fase detrital	EDTA
Fases hidrogenia/litogenia	BaCl ₂ 0,1 mol.L ⁻¹ , MgCl ₂ 0,3 mol.L ⁻¹ , CH ₃ COONH ₄ 0,1 mol.L ⁻¹
Fase redutível	1,0 mol.L ⁻¹ NH ₂ OH.HCl, Ac. Acético (25% v/v)
Fase redutível moderadas (hidróxi Fe- óxidos)	Oxalato/Ditionato/citrato
Fase facilmente redutível (Mn-óxido e amorfo, Fe-óxidos e carbonatos).	0,1 mol.L ⁻¹ NH ₂ OH.HCl/0,1 mol.L ⁻¹ HNO ₃
Carbonatos	CO ₂ , Coluna de troca
Orgânicos, sulfitos	30% H ₂ O ₂ à 95 °C, extraído com CH ₃ COONH ₄ 1,0 mol.L ⁻¹ ou 0,01 mol.L ⁻¹ HNO ₃ , Solventes (ex.: Clorofórmio, éter, gasolina, benzeno, disulfito de carbono).
Ácidos fúlvico e húmico	0,5 mol.L ⁻¹ NaOH; 0,1 mol.L ⁻¹ NaOH/H ₂ SO ₄
Material orgânico sólido	Hipoclorito de sódio, Ditionito/citrato
Silicatos detritais	Digestão com HF/HClO ₄ , Metaborato de lítio (1000°C)

3.4. MÉTODOS DE DIGESTÃO POR MICROONDAS

Cada vez mais se faz necessário a disposição de métodos analíticos altamente sensíveis e precisos para abertura de amostras. A digestão empregando radiação microondas é uma opção interessante no que diz respeito à abertura de amostras. Esta se dá através da radiação eletromagnética. No espectro eletromagnético, a região das microondas corresponde à faixa de comprimento de onda que vai de $3,0 \times 10^{-1}$ m até $3,0 \times 10^{-4}$ m, localizando-se entre as radiações do infravermelho e ondas de radiofrequência (KINGSTON & JASSIE, 1988). As microondas podem ser irradiadas, refletidas e utilizadas para o aquecimento, sendo um importante processo na química analítica.

O aquecimento de um material devido a irradiação por microondas é o resultado da interação da onda eletromagnética não ionizante com o dipolo elétrico da molécula. Essa interação provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons ou moléculas polares. Isso acontece devido ao altíssimo número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna, sendo necessário um sincronismo entre a frequência de relaxação molecular e do campo eletromagnético. Existem dois tipos de fornos de microondas que são empregados em laboratório para o preparo de amostras: os que utilizam frascos fechados a pressões elevadas ($8,1 \times 10^4$ a $20,3 \times 10^4$ atm) e os fornos que operam à pressão atmosférica, emitindo radiação focalizada. Nos sistemas de frascos fechados a energia das microondas é dispersa por toda a cavidade, enquanto que nos sistemas à pressão atmosférica a energia é focalizada na parte do frasco de decomposição contendo a amostra (MINGORANCE *et al.*, 1993; KRUSHEVSKA *et al.*, 1993).

O preparo de amostras por microondas que utilizam frascos fechados tem como vantagens:

- Não ocorrência de perdas de elementos voláteis,
- Quantidade mínima de reagentes,
- Redução de problemas de contaminação da amostra,
- Redução do tempo de digestão,
- Decomposição de um número considerável de amostras
- Minimização dos riscos ao operador.

O preparo de amostras por microondas através do sistema focalizado oferece como vantagens:

- Operação à pressão atmosférica,
- Adição de reagentes em fase de digestão,
- Possibilidade de automação,
- Uso de maiores volumes e massas
- Emprego de frascos de quartzo, vidro borossilicato ou PTFE

Um aparelho de microondas típico usado no aquecimento de amostras consiste de seis componentes básicos: o gerador de microondas (chamado de magnetron), o guia de ondas, a cavidade do forno, o agitador (para espalhar as ondas), um circulador e um exaustor de ar (KINGSTON, 1988).

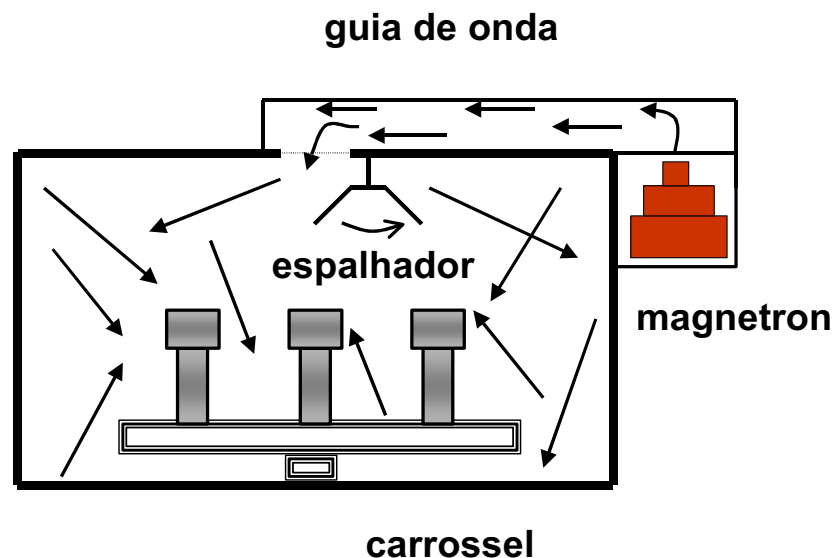


Figura 1: Esquema de um forno de microondas convencional.

As microondas são produzidas pelo magnetron, propagadas através do guia de ondas e inseridas diretamente na cavidade do forno onde o espalhador as distribui em várias direções, sendo, então, absorvidas pelas moléculas das amostras e dos solventes (KINGSTON, 1988).

LIMA *et al* (2001) usou o forno de microondas para a extração de ferro e chumbo em sedimentos do Rio Tubarão. Além desse método, foi conjugado o método modificado de Tessier objetivando estimar o grau da contaminação ambiental através da concentração total encontrada, bem como da distribuição entre as fases consideradas lábeis e inertes dos

sedimentos. Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios e usados para o cálculo de recuperação dos metais em questão.

ANDRADE & PATCHINNEELAM (2000) trabalharam com o método de extração de metais em sedimentos empregando forno de microondas. A exatidão do método foi testada utilizando amostras de sedimento padrão internacional 'NIST' (National Institute of Standards and Technology). Os resultados evidenciaram a eficiência desse tipo de digestão, podendo ser utilizada para amostras de sedimentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. LOCALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE AMOSTRAGEM

O Rio Uberabinha está localizado na Região do Triângulo Mineiro. O clima da Região é tropical, caracterizado por um período marcadamente seco (entre maio e outubro) e outro úmido (entre novembro e abril). A precipitação média anual é de 1800 mm e a temperatura média anual é de aproximadamente 23°C. A geologia é representada pelos arenitos das Formações Marília e Botucatu e pelos basaltos da Formação Serra Geral. A topografia é predominantemente caracterizada por platôs com superfícies planas (chapadas) e a vegetação original é o Cerrado, que foi quase todo desflorestado e substituído pela agricultura e pastagem. Na região predominam os solos lateríticos, com argilas de baixa atividade como caolinita, óxidos de ferro (hematita) e de alumínio (gibbsita), baixo pH e teor de carbono, exceto nas áreas de veredas (solos hidromórficos).

O Rio Uberabinha é um tributário da Bacia do Rio Araguari. Possui extensão de aproximadamente 140 km sendo que, no meio de seu curso (80 km da nascente), está localizado o município de Uberlândia (Mesoregião do Triângulo Mineiro, MG).

O monitoramento da qualidade das águas do rio é realizado desde 1998 pelo Instituto Mineiro de Gestão de Águas (IGAM). No entanto, não há informações sobre a qualidade dos sedimentos ou qualquer outra indicação com objetivo de garantir qualidade do ambiente aquático e saúde humana. No Rio Uberabinha, o IGAM instalou dois pontos de

monitoramento de qualidade das águas, estando um a montante e outro a jusante da zona urbana.

A escolha do Rio Uberabinha, para a execução desta pesquisa, deveu-se ao fato de não ter sido encontrado na literatura nenhum trabalho de sondagens de metais pesados nos sedimentos desse rio, além da grande importância para a população da cidade de Uberlândia, visto que é a fonte de abastecimento público da cidade.

Tendo em vista a importância desse rio para a cidade e região faz-se necessário os conhecimentos para posterior monitoramento da concentração de metais tóxicos presentes neste rio. Uma das formas de conduzir este monitoramento é avaliar os possíveis metais que podem estar depositados no sedimento. As Figuras 2 e 3 mostram a localização do Rio Uberabinha na Bacia Paranaíba (Figura 2) e a localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos (Figura 3) utilizadas neste trabalho.

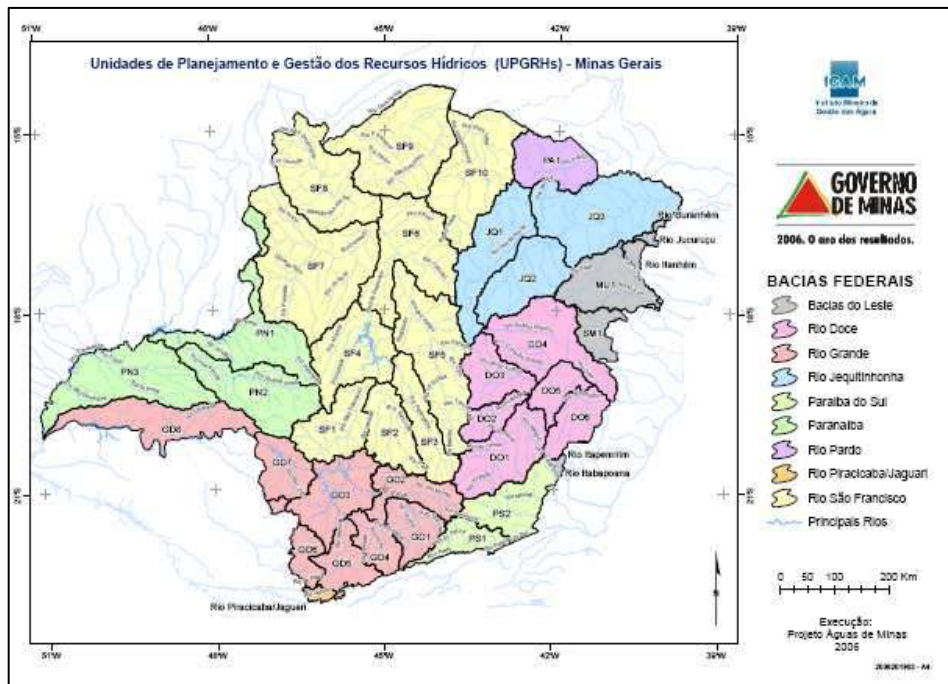


Figura 2: Localização do Rio Uberabinha na Bacia Paranaíba.

Fonte: IGAM (2006).

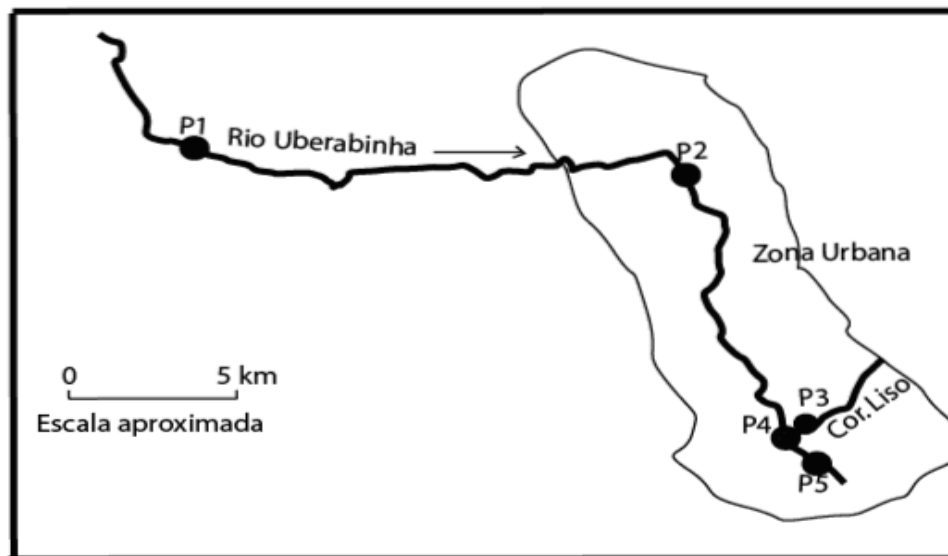


Figura 3: Localização dos pontos de coleta das amostras de sedimentos no Rio Uberabinha.

Por se tratar de um estudo piloto, os pontos de amostragem foram escolhidos para permitir a caracterização preliminar e geral sobre os níveis de concentração de elementos químicos nos sedimentos recentemente depositados uma vez que não havia informações prévias sobre a qualidade dos sedimentos no rio ou da bacia. As amostras foram coletadas nas margens do rio, próximo às planícies de inundação, em locais de baixa energia fluvial. Em cinco pontos ao longo de um segmento do Uberabinha (Figura 3) foram amostrados sedimentos recentemente depositados: (1) a montante da cidade de Uberlândia, em um dos reservatórios de água para abastecimento público (reservatório de Sucupira); (2) área densamente urbanizada próximo ao ponto de lançamento de esgoto doméstico; (3) ponto localizado no tributário córrego Liso que drena o distrito industrial, aproximadamente 25m antes da confluência com o rio Uberabinha; (4) confluência do córrego Liso com rio Uberabinha e (5) ponto mais a jusante no rio Uberabinha.

4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS COLETADAS

As amostras foram coletadas nas margens do rio, próximo às planícies de inundação, em locais de baixa energia fluvial. A coleta dos sedimentos foi feita no mês de julho de 2007, período seco na região. A coleta foi feita manualmente com uma espátula de plástico na profundidade de 0-10 cm. As amostras foram colocadas em sacos plásticos devidamente

etiquetados e levadas até o laboratório. Os sedimentos foram homogeneizados, secos em estufa entre 50-60°C até peso constante, misturados, peneirados em peneira com malha de nylon para obter a fração <0,062 mm, descartando areias grossas, cascalhos e restos vegetais, fases de maior granulometria. O sedimento peneirado foi guardado em dessecador até o momento da extração. A coleta e o preparo dos sedimentos foram feitos seguindo os procedimentos citados por FÖRSTNER (2004). Em cada ponto foram coletadas três amostras para cálculo da média e desvio padrão.

4.3. PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO

4.3.1. Instrumentação e acessórios

Os seguintes equipamentos foram utilizados para a execução dos experimentos:

- Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama, Varian - SPECTRAA 220
- Lâmpadas de catodo oco de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn
- Centrífuga, Gemmy Industrial Corp
- Forno Microondas, Provecto - DGT 100 *Plus*.
- Balança Analítica, Ohaus - AS200 (0,0001)
- Desionizador de água, Gehaka - Milli-Q
- Peneira de malha 0,062 mm, Bertel
- Banho Maria, Marconi - BTC 9090 com precisão de 0,1°C
- pHmetro, Gehaka - PG 1800
- Mesa agitadora, Tecnal - TE 141
- Vidrarias e outros materiais comuns em um laboratório de química analítica.

4.3.2. Reagentes e soluções de REFERÊNCIA

Para a preparação das soluções foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada (18 MΩ cm⁻¹). As soluções foram preparadas como segue a descrição:

- **Solução de ácido acético 0,11 mol.L⁻¹ marca Synthly :** foi retirada uma alíquota de 3,15 mL de ácido acético concentrado e transferido para um balão de diluição de 500 mL e completado com água deionizada.
- **Solução de cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) 0,1 mol.L⁻¹ marca Vetec:** Pesou-se 6,95 g do sal em balança analítica. O sal foi dissolvido em aproximadamente 400 mL de água deionizada e transferido para um balão de 1000 mL. Em seguida, adicionou-se uma alíquota de 25 ml ácido nítrico (HNO₃) 2,0 mol.L⁻¹ e o volume completado com água deionizada.
- **Solução de peróxido de hidrogênio 8,8 mol.L⁻¹ marca Vetec:** Partindo de uma solução de peróxido de hidrogênio P.A, foi adicionada uma alíquota de 173,23 mL de H₂O₂ em um balão de 250 mL e completado com água deionizada.
- **Solução de acetato de amônio 1,0 mol.L⁻¹ marca Proquimicos:** Foi dissolvido 77,08g de acetato de amônio em aproximadamente 800 mL de água deionizada. O pH foi ajustado para 2 ± 0,1 com HNO₃ concentrado e o volume foi completado para 1000 mL de solução com água deionizada.
- **Soluções padrão usadas para a curva de calibração:** a partir das soluções de referências a 1000 mg.L⁻¹ foram preparados por diluição os padrões dos seguintes metais: Cobre (Cu), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr) e Zinco (Zn), todas as soluções da marca Tec-Lab.
 - ✓ **Solução de Cobre 1, 2, 3 e 4 mg.L⁻¹:** A partir da solução padrão de 100 mg L⁻¹ foram transferidos, respectivamente, os volumes de 1, 2, 3 e 4 mL de solução padrão para balões de 100 mL e completado com água deionizada.
 - ✓ **Solução de Cádmio 1, 2, 3 e 4 mg.L⁻¹:** A partir da solução padrão 100 mg.L⁻¹ foram transferidos, respectivamente, os volumes de 1, 2, 3 e 4 mL de solução padrão para balões de 100 mL e completado com água deionizada.
 - ✓ **Solução de Chumbo 1, 2, 3 e 4 mg.L⁻¹:** A partir da solução padrão 100 mg.L⁻¹ foram transferidos, respectivamente, os volumes de 1, 2, 3 e 4 mL

de solução padrão para balões de 100 mL e completado com água deionizada.

- ✓ **Solução de Crômio 1, 2, 3 e 4 mg.L⁻¹:** A partir da solução padrão 100 mg.L⁻¹ foram transferidos, respectivamente, os volumes de 1, 2, 3 e 4 mL de solução padrão para balões de 100 mL e completado com água deionizada.
- ✓ **Solução de Zinco 0,1; 0,5; 1,0 e 1,5 mg.L⁻¹:** Para o preparo da solução 0,1 mg.L⁻¹ foi transferido uma alíquota de 0,5 mL de solução padrão em um balão de 500 mL e completado com água deionizada. Para o preparo das soluções de concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 mg.L⁻¹ foram transferidos alíquotas de 0,5; 1,0 e 1,5 mL de solução padrão, respectivamente, para balões de 100 mL e completado com água deionizada.

4.3.3. Determinação dos metais

A determinação dos metais foi feita empregando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama que consiste em aspirar para dentro do aparelho uma solução contendo metais, onde os átomos em seu estado fundamental são atomizados pelo calor da chama. Quando os átomos chegam a um nível de energia mais elevado, devido à energia térmica da chama, poderá liberar essa energia no comprimento de onda característico de cada elemento químico. Essa energia é proporcional ao número de átomos no estado fundamental presente na chama do aparelho. Na tabela 4 estão às especificações do espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama para cada metal determinado.

Tabela 4: Condições operacionais do aparelho de espectrômetro absorção atômica por chama.

Metal	Corrente da lâmpada (mA)	Comprimento de onda (λ)	Vazão de ar/acetileno	Abertura da fenda (nm)
Cd	4 mA	228,8 nm	13,5/2,00 L/min	0,5 nm
Cu	4 mA	324,7 nm	13,5/2,00 L/min	0,5 nm
Cr	7 mA	357,9 nm	13,5/2,90 L/min	0,2 nm
Pb	5 mA	217,0 nm	13,5/200 L/min	1,0 nm
Zn	5 mA	213,9 nm	13,5/200 L/min	1,0 nm

Foi determinada a concentração total de metais utilizando digestão ácida (HCl/HNO₃ 1:2) em forno de microondas. Esta análise foi realizada para avaliar a eficiência do método de extração química sequencial BCR.

Também foram determinadas as concentrações de metais presentes nas fases sólidas dos sedimentos que são os carbonatos, óxidos e matéria orgânica, extraídos sequencialmente pelo método BCR.

Finalmente foram determinadas as concentrações de metais na fase residual (*pseudo-total*) através do ataque ácido em forno de microondas ao resíduo obtido da etapa 3 da extração sequencial.

O mesmo procedimento foi feito para uma amostra de $1,00 \pm 0,0001$ g de sedimento integral, obtendo a concentração total para comparação dos dados obtidos na extração química sequencial. Este procedimento permite extrair todos os metais ligados ao sedimento exceto aqueles que fazem parte da estrutura cristalina dos silicatos.

4.3.4. Extração química sequencial: o método BCR

Adotou-se o método de extração sequencial estabelecido pelo “European Communities Bureau of Reference” – BCR”. A massa de sedimento usada na extração foi de $1,00 \pm 0,01$ g, sendo feito os experimentos em triplicatas. Após cada extração (nas três etapas) o resíduo e o sobrenadante foram centrifugados por 15 minutos para facilitar a separação do sobrenadante do resíduo. O sobrenadante foi armazenado em geladeira a 4°C até o momento da leitura. Os extratos foram analisados por espectrometria de absorção atômica por chama. A extração se processou em três etapas:

1ª Etapa – adicionaram-se 40 mL de ácido acético $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ nos béquers contendo 1g de sedimento e agitou-se em mesa agitadora por 16 horas. Depois de centrifugado, retirou-se o sobrenadante que foi armazenado em frasco de polipropileno e guardado em geladeira a aproximadamente 4°C até o momento da leitura analítica. O resíduo foi lavado com água deionizada para ser utilizado na etapa seguinte.

2ª Etapa – adicionaram-se 40 mL de cloridrato de hidroxilamina $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ao resíduo da etapa 1 e agitou em mesa agitadora por 16 horas. Depois de centrifugado, retirou-se o sobrenadante que foi armazenado em frasco de polipropileno e guardado em geladeira a aproximadamente 4°C até o momento da leitura analítica. O resíduo foi lavado com água deionizada para ser utilizado na etapa seguinte.

3ª Etapa – adicionaram-se 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol.L⁻¹ no resíduo da etapa anterior. Inicialmente a extração ocorreu à temperatura ambiente e, em seguida, com aquecimento (85 ± 5 °C) em banho maria por 1 hora com ocasional agitação manual. Esse aquecimento foi realizado para reduzir o volume a aproximadamente 3 mL. Em seguida, adicionaram-se uma alíquota de 10 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol.L⁻¹ e o extrato foi reaquescido a 85 ± 5 °C até próximo à secura. Depois de esfriar, foram adicionados 50 mL de acetato de amônio 1,0 mol.L⁻¹, em pH 2, com o objetivo de prevenir a readsorção dos metais. Como a solução de acetato de amônio apresenta pH básico, foi necessário o ajuste do pH com ácido nítrico concentrado. O extrato foi agitado por 16 horas. Depois de centrifugado, retirou-se o sobrenadante que foi armazenado em frasco de polipropileno e guardado em geladeira a aproximadamente 4°C até o momento da leitura analítica. O resíduo que sobrou foi lavado com água deionizada para ser utilizado na etapa seguinte.

4ª Etapa – Digestão *pseudo-total*: Ao resíduo da terceira etapa foram adicionados 10 mL da mistura ácida (HCl/HNO₃). A amostra foi digerida no forno de microondas.

Todos os extratos obtidos foram filtrados e transferidos para um balão de 50mL e completados com água deionizada, sendo armazenados em frascos de polipropileno e guardados em geladeira a aproximadamente 4°C até o momento da leitura analítica.

4.4. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

O forno de microondas foi calibrado com o objetivo de relacionar a potência disponível (em watts) com as unidades do equipamento em (%).

A calibração do forno de microondas foi feita de modo semelhante ao recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, Environmental Protection Agency) (KINGSTON, 1988). A calibração do equipamento utilizado para realizar os experimentos foi feito através da medida da variação de temperatura de 1,00 Kg de água exposta à radiação de microondas em um determinado período de tempo. O forno microondas utilizado permite a colocação de doze frascos de Hostaflon e, possui níveis de potência variáveis de 0 a 999 watts. A calibração foi realizada aquecendo 1,0 Kg de água num tempo de 120s, com intervalo de potência de 100 watts. A temperatura da água foi medida antes e depois de cada aquecimento no forno de microondas.

A equação a seguir foi utilizada para o cálculo da potência (W) disponível no forno de microondas (KINGSTON, 1998).

$$\text{Potência (w)} = \frac{\mathbf{K * cp * m * \Delta T}}{\mathbf{t}}$$

onde:

K = fator de conversão de calorías/s para watts (= 4,184 W cal⁻¹ s)

cp = calor específico da água (1,00 cal g⁻¹ °C)

m = massa de água utilizada em gramas (g)

$\Delta T = T_f - T_i$

t = tempo de aquecimento

Para $m = 1000$ g e $t = 120$ s, a equação pode ser simplificada para:

$$\text{Potência (W)} = \mathbf{34,87 * \Delta T}$$

4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS PELO FORNO DE MICROONDAS COM CAVIDADE

Para a digestão das amostras de sedimentos foram pesados $1,00 \pm 0,0001$ g de sedimento e adicionado 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ em um frasco de 100 mL para prévia digestão da matéria orgânica. O tempo de digestão desta etapa foi de 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 mL da mistura ácida (HCl/HNO₃ 1:2) e a amostra foi levada ao forno de microondas seguindo o programa de digestão descrito na tabela 5. Após digestão, os extratos foram filtrados em papel de filtro (Quanty – faixa preta), transferidos para um balão de 50mL e o volume completado com água deionizada. Os extratos foram armazenados em frascos de polipropileno e guardados em geladeira a aproximadamente 4°C até o momento da leitura analítica.

Tabela 5: Programa de digestão das amostras de sedimentos no forno de microondas

Étapas	Potência (W)	Tempo (min)
1	400	05
2	600	10
3	400	05
4	000	10

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CALIBRAÇÃO DO FORNO DE MICROONDAS

Antes de iniciar os experimentos de solubilização dos sedimentos pelo forno de microondas, fez-se primeiramente sua calibração, para relacionar a potência em watts com a unidade arbitrária do equipamento (%) uma vez que a medida que o magnetron vai sendo utilizado, o mesmo vai perdendo a potência. A calibração do forno de microondas foi feita de modo semelhante ao recomendado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) Environmental Protection Agency.

O forno utilizado para a realização da metodologia permite a seleção de vários níveis de potência. Essa foi relacionada com a potência nominal descrita pelo fabricante em porcentagem. A massa utilizada foi de 1,0 Kg de água, medindo-se a temperatura inicial e final de cada experimento.

A tabela 6 mostra as condições que foram feitos os experimentos para a avaliação da potência real do forno de microondas.

Tabela 6: Níveis de potência do forno de microondas utilizado para calibração, variação da temperatura e potência real obtidas.

Aquecimento	Potência Nominal	T _i	T _f	ΔT	Potência Real/W	Potência efetiva
1°	100	25,5°C	27,5°C	2,5°C	87,20	87,20
2°	200	25,5°C	29,0°C	3,5°C	122,00	61,00
3°	300	25,5°C	30,5°C	5,0°C	174,35	58,17
4°	400	25,5°C	32,0°C	6,5°C	226,65	56,63
5°	500	25,5°C	33,0°C	7,5°C	261,50	53,2
6°	600	25,5°C	36,0°C	10,5°C	366,10	61,02
7°	700	25,5°C	38,0°C	12,5°C	435,90	62,27
8°	800	25,5°C	41,0°C	15,5°C	540,50	67,56
9°	900	25,5°C	41,5°C	16,0°C	557,90	68,99

T_i : temperatura inicial, T_f : temperatura final, ΔT: variação de temperatura.

A figura 4 representa os resultados obtidos na calibração do forno de microondas.

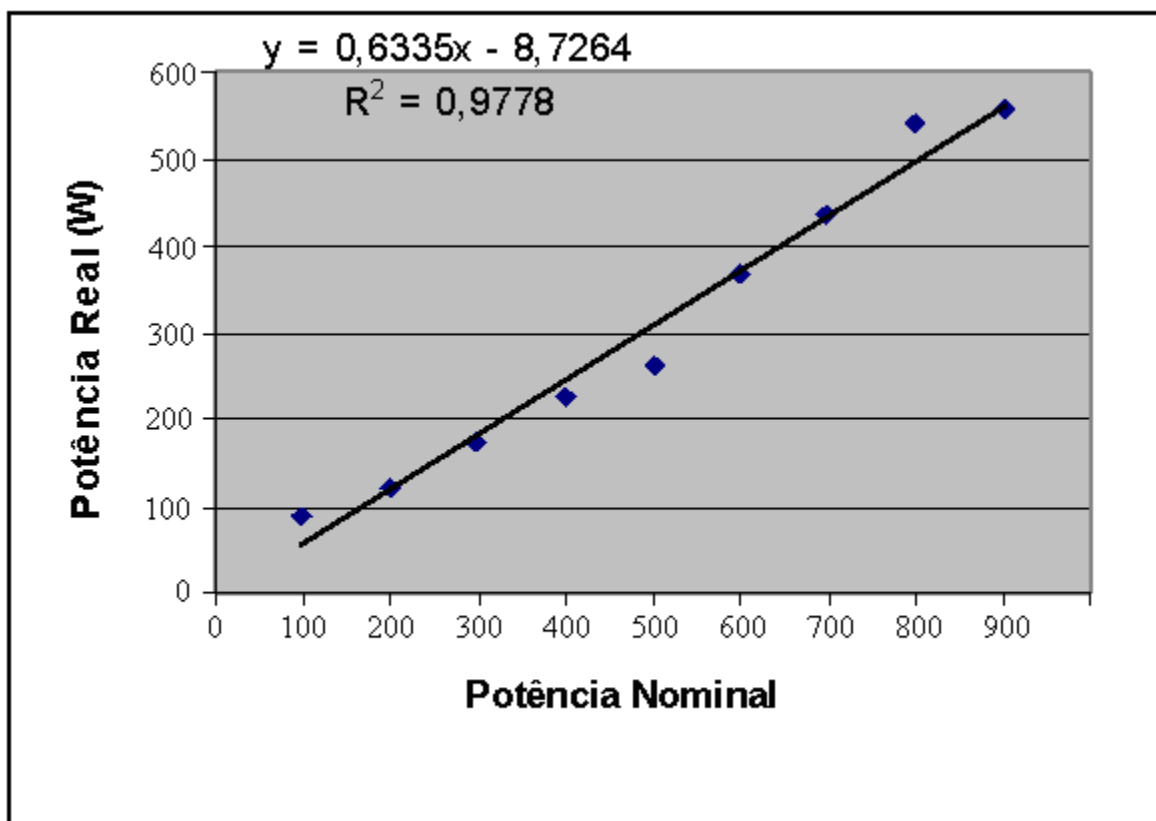


Figura 4: Curva de calibração para o forno de microondas.

Analisando a tabela 6 e figura 4 pode-se concluir que a potência real está abaixo da potência nominal. Essa diferença entre a potência nominal e real é atribuída à variação na corrente elétrica durante a calibração do forno e a perda de calor no magnetron. (KINGSTON & JESSIE, 1988).

5.2. PREPARO DAS AMOSTRAS PELO FORNO DE MICROONDAS

A digestão feita no forno de microondas visa quantificar a concentração pseudo-total de metal no sedimento, não disponibilizando os metais distribuídos em suas respectivas frações mineralógicas. No entanto, esse tipo de extração é de grande importância para checar a

quantidade de metal presente no sedimento e para verificar a eficiência da extração sequencial. Na tabela 7 estão expostos os valores para cada metal obtidos na extração.

Tabela 7: Resultados da extração ácida em forno de microondas em mg/Kg de sedimentos com n = 9.

	P1	P2	P3	P4	P5
Cu	45,0 ± 0,9	43,7 ± 3,3	26,5 ± 2,3	28,4 ± 3,8	65,4 ± 4,4
Pb	169,9 ± 2,5	182,8 ± 0,5	175,6 ± 4,2	181,5 ± 0,3	133,3 ± 3,1
Cr	29,4 ± 6,1	45,5 ± 2,5	35,6 ± 1,1	14,1 ± 4,2	65,6 ± 2,11
Zn	24,6 ± 3,1	96,7 ± 5,2	37,8 ± 0,8	40,1 ± 1,0	64,1 ± 3,4
Cd	15,4 ± 1,0	17,8 ± 3,1	21,5 ± 4,7	23,3 ± 0,9	12,1 ± 0,2

P.: Pontos de coleta.

Na extração usando o forno de microondas observou-se uma pequena quantidade de resíduo branco no frasco. Possivelmente, o resíduo no frasco era apenas sílica.

A extração no forno de microondas apresenta como vantagens menor tempo de extração do que o tempo gasto na extração sequencial BCR (54 horas). Outra grande vantagem é a eficiência da radiação microondas quando comparada com o aquecimento convencional. Além disso, podemos elencar como vantagens: não ocorrência de perdas de elementos voláteis, quantidade mínima de reagentes, redução de problemas de contaminação da amostra, decomposição de um número considerável de amostras e minimização dos riscos ao operador.

A determinação da concentração pseudo-total de elementos tóxicos nos sedimentos é útil para a avaliação da qualidade do material e para implantar sistemas de monitoramento. Já a extração usando o método BCR informa em quais frações geológicas estão ligados os metais e, desta forma, a biodisponibilidade. Sendo assim, os dois métodos conjugados formam uma ferramenta importante para análise e quantificação de metais em sedimentos e avaliação ambiental.

5.3. EXTRAÇÃO QUÍMICA SEQUENCIAL: O MÉTODO BCR

Não foi encontrado na literatura científica nenhum trabalho que trate sobre o tema da qualidade e monitoramento de metais tóxicos nos sedimentos do Rio Uberabinha.

Os resultados obtidos nesta pesquisa piloto refletem o nível de contaminação dos sedimentos de forma pontual e não pode ser considerado como uma avaliação ambiental de todo o rio, embora por extrapolação possa avaliar a situação ambiental de todo o curso do rio. Além de oferecer subsídios para avaliação preliminar de como as atividades humanas desenvolvidas na bacia alteram a constituição química do sedimento e a biodisponibilidade dos elementos, constituindo um sério problema ambiental.

Com o método BCR pode-se extrair metais que estão ligados às fases dos carbonatos, óxidos, matéria orgânica e sulfetos. A última etapa de extração é chamada de pseudo-total por não conseguir extrair os metais associados rede cristalina dos silicatos. Nessa etapa de extração usa-se água régia, segundo recomendações do protocolo BCR, mas pode-se também usar o forno de microondas na extração do resíduo da terceira etapa e no sedimento integral obtendo resultados satisfatórios. Essa mudança se deve ao tempo de extração no forno de microondas ser muito menor do que simplesmente utilizar água régia. No entanto, a literatura mostra que os metais que fazem parte da estrutura cristalina dos minerais silicatados não serão disponibilizados por esse método.

Outra vantagem de conjugar os métodos BCR e microondas é que é possível fazer uma relação entre os valores obtidos nos dois métodos e avaliar a eficiência da extração. A eficiência da extração sequencial foi calculada pela razão entre somatório das concentrações das etapas 1, 2, 3, e 4 e a concentração da extração do sedimento integral, que não passou pela extração sequencial.

As quantidades de metais extraídos, tanto pelo método BCR quanto pela digestão ácida utilizando as microondas estão apresentadas nas tabelas 8, 9, 10, 11 e 12.

Tabela 8: Concentrações totais de Cu (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.

Pontos	BCR	MW	%
P1	43,6 ± 1,5	45,0 ± 0,9	97
P2	42,1 ± 2,1	43,7 ± 3,3	97
P3	25,7 ± 1,0	26,5 ± 2,3	97
P4	27,6 ± 1,2	28,4 ± 3,8	96
P5	64,8 ± 0,8	65,4 ± 4,4	99

% eficiência de extração = $(\Sigma \text{ etapas 1-4} / \text{pseudo-total}) * 100$

O somatório das diferentes etapas do BCR para o cobre em todos os pontos de coleta (tabela 8) ficou entre a faixa de 25,7 a 64,8 mg/kg de sedimento. Em todos os pontos, os metais analisados apresentaram uma boa eficiência de extração, variando de 96 a 99%. Comparando os resultados do método BCR e microondas, nota-se que os valores ficaram muito próximos nos dois métodos de extração. Isso também é um indicio de que o método utilizado foi eficiente.

Tabela 9: Concentrações totais de Pb (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.

Pontos	BCR	MW	%
P1	166,0 ± 5,1	169,9 ± 2,5	98
P2	177,3 ± 3,2	182,8 ± 0,5	97
P3	175,4 ± 2,8	175,6 ± 4,2	100
P4	177,5 ± 3,2	181,5 ± 0,3	98
P5	132,9 ± 3,6	133,3 ± 3,1	99

% eficiência de extração = $(\Sigma \text{ etapas 1-4} / \text{pseudo-total}) * 100$

Os valores encontrados nos métodos BCR e microondas ficaram bem semelhantes em todos os pontos de coleta para o metal chumbo, conforme tabela 9. As porcentagens de eficiência do método ficaram entre 97 a 100%. Esses valores evidenciam que a extração química sequencial foi bem sucedida.

Tabela 10: Concentrações totais de Cr (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.

Pontos	BCR	MW	%
P1	29,3 ± 2,8	29,4 ± 6,1	99
P2	43,6 ± 1,4	45,5 ± 2,5	96
P3	34,4 ± 1,4	35,6 ± 2,0	96
P4	13,5 ± 2,1	14,1 ± 4,2	96
P5	64,3 ± 3,1	65,6 ± 2,1	98

% eficiência de extração = $(\Sigma \text{ etapas 1-4} / \text{pseudo-total}) * 100$

Em todos os pontos de coleta (tabela 10) a concentração total de cromo ficou entre a faixa de 13,5 a 64,3 mg/kg e 14,1 a 65,6 mg/kg de sedimento, para os métodos BCR e microondas, respectivamente. A porcentagem de extração variou de 96 a 99% demonstrando uma boa eficiência de extração. A comparação dos resultados dos dois métodos mostra claramente que a extração química sequencial teve boa eficiência.

Tabela 11: Concentrações totais de Zn (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.

Pontos	BCR	MW	%
P1	24,5 ± 0,4	24,6 ± 3,14	99
P2	101,1 ± 4,0	96,7 ± 5,24	104
P3	37,0 ± 2,1	37,8 ± 0,80	98
P4	39,4 ± 0,8	40,1 ± 1,00	98
P5	60,0 ± 0,7	65,0 ± 3,39	92

% eficiência de extração = $(\Sigma \text{ etapas 1-4} / \text{pseudo-total}) * 100$

Para o metal zinco (tabela 11), os resultados foram semelhantes nos dois métodos de extração, variando de 24,5 a 96,7 mg/kg de sedimento. As porcentagens de eficiência de extração variaram de 92 a 104%.

Tabela 12: Concentrações totais de Cd (mg/kg de sedimento) extraído nos pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 pelos métodos BCR e microondas (MW) e porcentagens da eficiência da extração.

Pontos	BCR	MW	%
P1	< L.D	15,4 ± 0,99	N.D.
P2	< L.D	17,8 ± 3,07	N.D.
P3	< L.D	21,5 ± 4,86	N.D.
P4	< L.D	23,3 ± 0,91	N.D.
P5	< L.D	12,1 ± 0,21	N.D.

L.D = 0,0023 mg/Kg, % eficiência de extração = (Σ etapas 1-4 / pseudo-total)*100, N.D.: Não definido.

Para as extrações utilizando o método BCR, os valores de concentração para o cádmio ficaram abaixo do limite de detecção, sendo encontrado somente na digestão com microondas, possivelmente porque o ataque é mais forte em relação a extração sequencial, devido à mistura ácida e a digestão ocorre em sistema fechado, onde não há perdas de reagentes e a manipulação das amostras é mínima. Ou o método de detecção (FAAS) não foi eficiente para detectar esse metal. Isso acontece porque para a extração química sequencial BCR as leituras são feitas por etapas e como às concentrações de cada etapa são baixas, o aparelho não é sensível o suficiente para detectar tais concentrações.

5.4. IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

A Resolução CONAMA 344/04 (em Anexo) estabelece diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material dragado. (CONAMA, 2004).

Segundo essa Resolução, as quantidades de metais no meio ambiente podem trazer efeitos adversos ou não a biota aquática e ao ser humano. O TEL (Threshold Effect Level) ou Nível 1 - representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos para os organismos. O maior limite - PEL (Probable Effect Level) ou Nível 2 - representa a concentração acima da qual é freqüentemente esperado o citado efeito adverso para os organismos e ao meio ambiente. Na faixa entre TEL (Nível 1) e PEL (Nível 2) situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos. A tabela 13 mostra os valores

orientadores estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/04 para os metais Cd, Cr, Cu, Pb e Zn.

Tabela 13: Tabela com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/04

Metais	Variáveis (mg/kg)	
	TEL(Nível 1)*	PEL (Nível 2)**
Cd	0,6	3,5
Pb	35	91,3
Cu	35,7	197
Cr	37,3	90
Zn	123	315

*TEL: Threshold Effect Level; **PEL (Probably Effect Level)

As tabelas 14, 15, 16, 17 e 18 mostram os valores da extração química em suas etapas de extração.

Os valores discutidos estão referenciados pelos valores orientadores estabelecidos pela resolução do CONAMA 344/04.

Tabela 14: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 1.

P1	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Soma
Cu	6,5 ± 0,4 (15%)	9,9 ± 0,4 (23%)	9,2 ± 1,5 (21%)	18,0 ± 0,1 (41%)	43,6 ± 1,5
Pb	34,3 ± 1,6 (21%)	48,7 ± 2,7 (29%)	42,9 ± 5,1 (26%)	40,1 ± 2,9 (24%)	166,0 ± 5,1
Cr	3,8 ± 2,8 (11%)	6,4 ± 2,4 (21%)	11,9 ± 2,6 (41%)	7,8 ± 0,3 (27%)	29,3 ± 2,8
Zn	3,0 ± 0,1 (12%)	4,4 ± 0,2 (18%)	9,9 ± 0,2 (40%)	7,1 ± 0,4 (30%)	24,5 ± 0,4
Cd	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D

L.D = limite de detecção. % eficiência de extração = (Σ etapas 1-4 / pseudo-total)*100

Para o ponto de coleta 1 (tabela 14), a montante da cidade de Uberlândia, a concentração total de cobre foi de 43,6 mg/kg de sedimento. Este valor está entre o Nível 1 e Nível 2 (35,7 – 197 mg/kg) portanto, espera-se que este metal possa causar ocasionalmente efeitos adversos para os organismos vivos. A concentração total de chumbo extraído foi 166,0 mg/Kg de sedimento sendo quase duas vezes o Nível 2 (91,3 mg/kg) representando um problema ambiental, pois pode estar disponível na água e causar efeitos adversos a vida aquática e população dependente da água do rio. As concentrações totais dos metais cromo e zinco foram 29,3 e 24,5 mg/kg de sedimento, respectivamente, ficando abaixo do Nível 1 (Cr: 37,3 mg/Kg e Zn: 123 mg/kg), para estes valores a possibilidade de efeitos adversos para a biota aquática e seres humanos é mínima. Os valores de concentração para o cádmio ficaram abaixo do limite de detecção, conforme discutido anteriormente.

No ponto de coleta 2, área densamente urbanizada próximo ao ponto de lançamento de esgoto doméstico, todos os metais apresentam algum tipo de risco para a biota conforme tabela 15.

Tabela 15: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 2.

P2	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Soma
Cu	7,4 ± 0,5 (17%)	11,4 ± 1,7 (27%)	10,6 ± 2,1 (25%)	12,6 ± 0,1 (31%)	42,1 ± 2,1
Pb	48,8 ± 1,4 (27%)	38,5 ± 1,6 (22%)	24,3 ± 1,5 (14%)	65,7 ± 3,2 (37%)	177,3 ± 3,2
Cr	5,3 ± 1,5 (12%)	8,4 ± 0,3 (19%)	14,3 ± 1,1 (33%)	15,6 ± 1,7 (36%)	43,6 ± 1,7
Zn	53,0 ± 4,0 (52%)	25,7 ± 1,1 (25%)	12,4 ± 0,5 (12%)	10,0 ± 0,9 (11%)	101,1 ± 4,0
Cd	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D

L.D = limite de detecção. % eficiência de extração = $(\sum \text{etapas 1-4} / \text{pseudo-total}) * 100$

As concentrações de cobre, cromo e zinco foram 42,0; 43,6 e 101,1 mg/kg, respectivamente. Estes estão entre os Níveis 1 (Cu: 35,7 mg/kg, Cr: 37,3 mg/kg e Zn: 123 mg/kg) e Níveis 2 (Cu: 91,3 mg/kg, Cr: 90,0 mg/kg e Zn: 315 mg/kg) sendo responsáveis por possíveis efeitos adversos para o ambiente. Para o chumbo, temos uma quantidade extraída de 177,3 mg/kg o que está acima do Nível 2 (91,3 mg/kg) sendo uma preocupação quanto a qualidade da água do rio. O cádmio ficou abaixo do limite de detecção.

As tabelas 16 e 17 mostram a distribuição dos metais em cada etapa de extração nos ponto de coleta 3 (córrego Liso que drena o distrito industrial) e ponto de coleta 4 (confluência do Rio Uberabinha com o córrego Liso), respectivamente.

Tabela 16: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 3.

P3	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Soma
Cu	6,1 ± 0,2 (26%)	6,7 ± 0,5 (26%)	6,0 ± 1,0 (23%)	6,5 ± 0,1 (25%)	25,7 ± 1,0
Pb	37,3 ± 2,5 (21%)	24,9 ± 1,8 (14%)	10,9 ± 1,7 (6%)	102,4 ± 2,8 (59%)	175,4 ± 2,8
Cr	1,8 ± 1,5 (5%)	5,8 ± 0,3 (17%)	9,1 ± 1,4 (26%)	17,6 ± 0,9 (52%)	34,4 ± 1,5
Zn	7,9 ± 1,0 (21%)	4,5 ± 0,9 (12%)	8,5 ± 0,7 (23%)	16,1 ± 2,1 (44%)	37,0 ± 2,1
Cd	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D

L.D = limite de detecção. % eficiência de extração = $(\sum \text{etapas 1-4} / \text{pseudo-total}) * 100$

Tabela 17: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 4.

P4	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Soma
Cu	6,51 ± 0,6 (24%)	6,6 ± 1,2 (24%)	5,4 ± 0,7 (19%)	9,1 ± 0,7 (33%)	27,6 ± 1,2
Pb	26,64 ± 2,3 (15%)	34,5 ± 1,7 (19%)	52,4 ± 3,2 (30%)	63,9 ± 2,6 (36%)	177,5 ± 3,2
Cr	2,2 ± 0,6 (16%)	2,4 ± 2,1 (18%)	5,9 ± 0,3 (43%)	3,1 ± 1,3 (23%)	13,5 ± 2,1
Zn	7,6 ± 0,1 (19%)	5,6 ± 0,3 (14%)	16,1 ± 0,3 (41%)	10,0 ± 0,8 (26%)	39,4 ± 0,8
Cd	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D

L.D = limite de detecção. % eficiência de extração = (Σ etapas 1-4 / pseudo-total)*100

Somente o chumbo ficou acima do Nível 2 (91,3 mg/kg), com concentrações de 175,4 mg/kg para o ponto de coleta 3 e 177,5 mg/kg para o ponto de coleta 4, o que representa risco de contaminação por chumbo devido à alta concentração no meio. Para os demais metais, com exceção do cádmio que ficou abaixo do limite de detecção, as quantidades extraídas ficaram abaixo do Nível 1, indicando a quantidade permitida de metal no meio aquático, portanto não há risco algum para os organismos vivos.

A tabela 18 mostra a distribuição de metais para o ponto de coleta 5, mais a jusante do rio.

Tabela 18: Concentrações (mg/kg) dos metais extraídos no sedimento, pelo método BCR, ponto de coleta 5.

P5	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Soma
Cu	7,5 ± 0,3 (11%)	10,1 ± 0,8 (16%)	5,4 ± 0,2 (8%)	41,8 ± 0,8 (65%)	64,8 ± 0,8
Pb	25,5 ± 2,6 (19%)	27,4 ± 0,7 (21%)	35,2 ± 3,6 (26%)	44,7 ± 1,6 (34%)	132,9 ± 3,6
Cr	3,8 ± 3,1 (6%)	9,5 ± 0,9 (15%)	18,4 ± 1,4 (29%)	32,6 ± 1,9 (50%)	64,3 ± 3,1
Zn	11,8 ± 0,2 (20%)	10,1 ± 0,7 (17%)	19,3 ± 0,2 (32%)	18,7 ± 0,5 (31%)	60,0 ± 0,7
Cd	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D	< L.D

L.D = limite de detecção. % eficiência de extração = (Σ etapas 1-4 / pseudo-total)*100

O chumbo está acima do Nível 2 (91,3 mg/kg), com uma concentração de 132,9 mg/kg de chumbo no sedimento. Esse valor evidencia uma preocupação quanto à qualidade da vida

aquática e humana, visto que o chumbo é um elemento que se acumula nos organismos e pode chegar ao organismo humano pela cadeia alimentar. O cobre e o cromo estão entre o Nível 1 (35,7 – 197 mg/kg) e Nível 2 (37,3 – 90 mg/kg), respectivamente. As concentrações obtidas, 64,8 mg/kg para cobre e 64,3 mg/Kg para cromo sugerem um sinal de alerta, pois podem causar danos aos organismos. A concentração de zinco, 60,0 mg/kg de sedimento, ficou abaixo do Nível 1 (123 – 315 mg/kg) e o cádmio ficou abaixo do limite de detecção, sendo que os respectivos metais não podem representar dano algum para a biota aquática.

As figuras de 5 a 8 representam a distribuição de cada metal, nos pontos de coleta, em suas respectivas frações. Sabendo que os metais extraídos na etapa quatro estão fortemente ligados aos minerais em sua estrutura cristalina e a alguns silicatos, podemos desconsiderar essa fração, pois esses não irão interferir na biodisponibilidade.

A figura 5 mostra que a maior parte do cobre está ligada à etapa 4 de extração. Se considerarmos que os metais ligados a essa fração são dificilmente mobilizados para o ambiente, a quantidade de metal que resta não ultrapassa no Nível 1 da Resolução do CONAMA 344/04 (35,7 - 197 mg/kg) para todos os pontos de coleta. Assim o metal cobre não representa potencial perigo para a biota aquática.

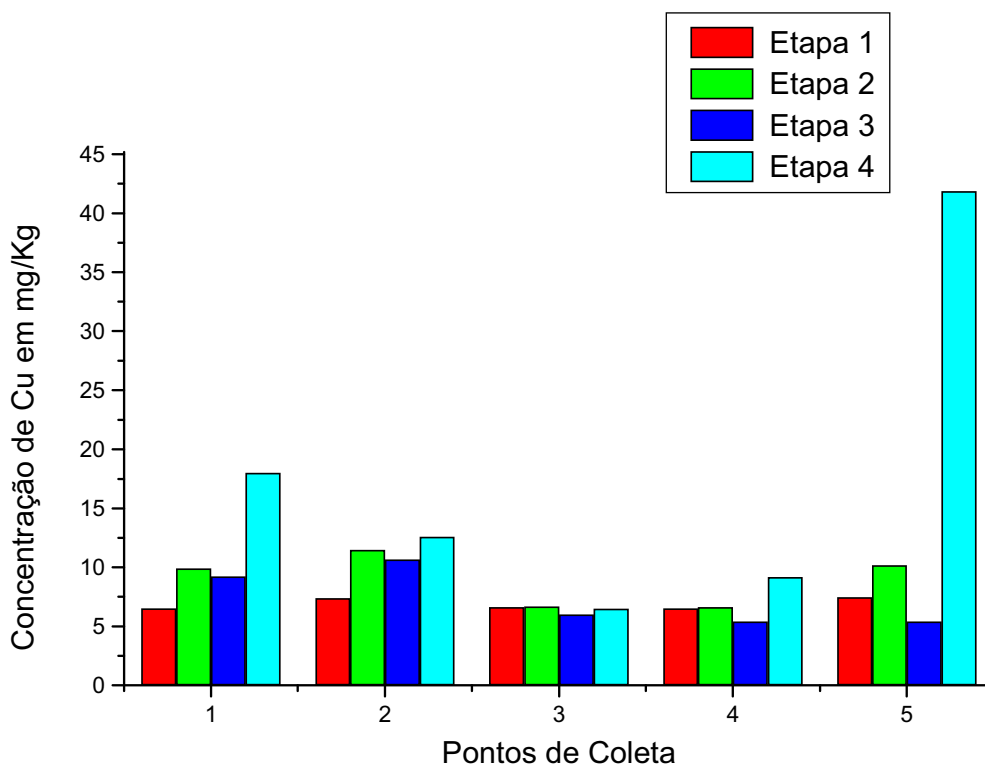


Figura 5: Distribuição de Cobre nos pontos de coleta e em cada etapa de extração.

Em todos os pontos de coleta a concentração de chumbo está acima do permitido pelo CONAMA 344/04 (35,0 - 91,3 mg/kg), mesmo descontando a etapa 4 que é a menos lábil. Nos pontos 1, 2 e 4 a quantidade de chumbo extraída ficou acima do Nível 2, sendo um problema para o meio aquático. Nos pontos de coletas 3 e 5 as concentrações estão entre os Níveis 1 e 2, o que possivelmente poderá causar danos ao meio ambiente. As concentrações desse metal desconsiderando a etapa 4 são, respectivamente, para os pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5, 125,9; 111,7; 73,1; 140,5 e 88,1 mg/kg de sedimento.

A figura 6 ilustra os resultados obtidos para a extração de chumbo no sedimento nos cinco pontos de coleta e nas quatro etapas de extração.

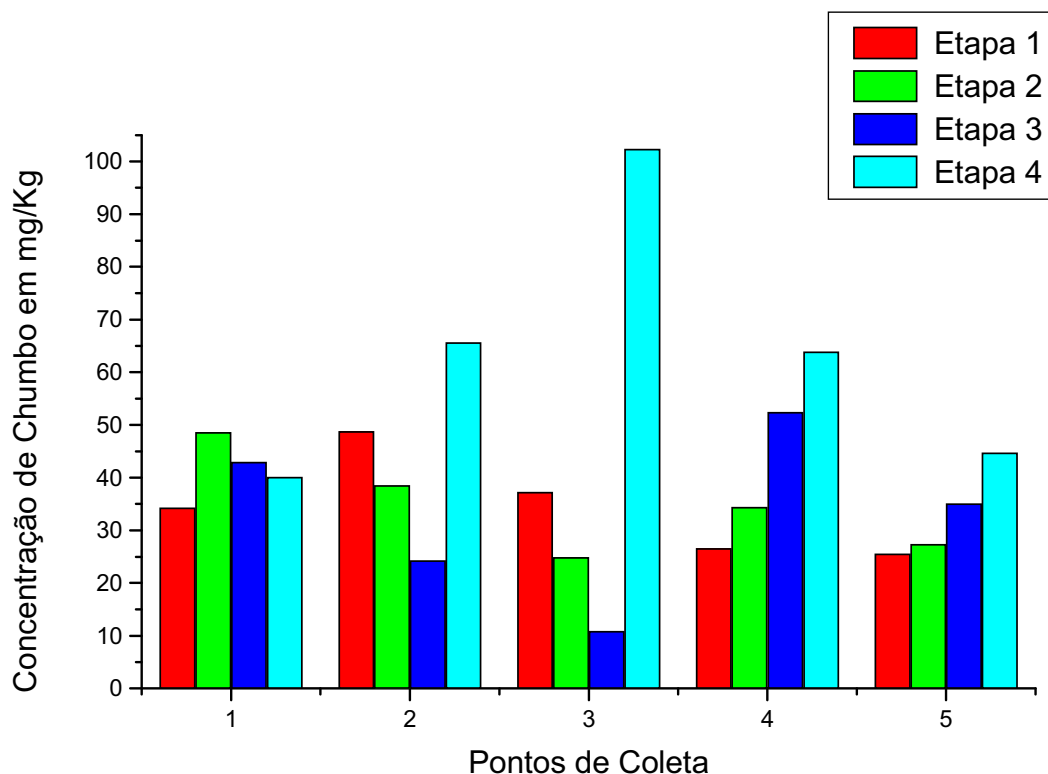


Figura 6: Distribuição de Chumbo nos pontos de coleta e em cada etapa de extração.

A quantidade de cromo extraído, como mostra a figura 7, minimiza possíveis perigos para o ambiente. Embora nos pontos de coletas 2 e 5 as concentrações de cromo estão entre os Níveis 1 e 2 representando ocasionais efeitos negativos para o meio, a quantidade extraída na etapa 4 pode ser desconsiderada para efeitos de contaminação da biota, pois os metais ligados a essa etapa de extração não são liberadas para o meio devido as ligações com os constituents dos sedimentos serem muito fortes. Assim, para todos os pontos de coleta a concentração de cromo não chega ao Nível 1 estabelecido pelo CONAMA 344/04 (37,3 - 90 mg/kg). Em todos os pontos de coleta, na terceira etapa, que corresponde à fase ligada à matéria orgânica, uma grande quantidade de metal foi extraída. Isso ocorre talvez porque o rio pode estar com uma sedimentação muito forte e o sedimento está sendo misturado a uma camada de sedimentos mais recentes, mascarando os resultados. O que pode estar ocorrendo também é um aumento da quantidade de esgoto que é lançado próximo ao ponto de coleta 2. No ponto 3, as amostras foram coletadas no Córrego Liso que drena as águas próximas ao distrito industrial da cidade de Uberlândia, o que pode justificar o aumento da concentração dos metais na matéria orgânica.

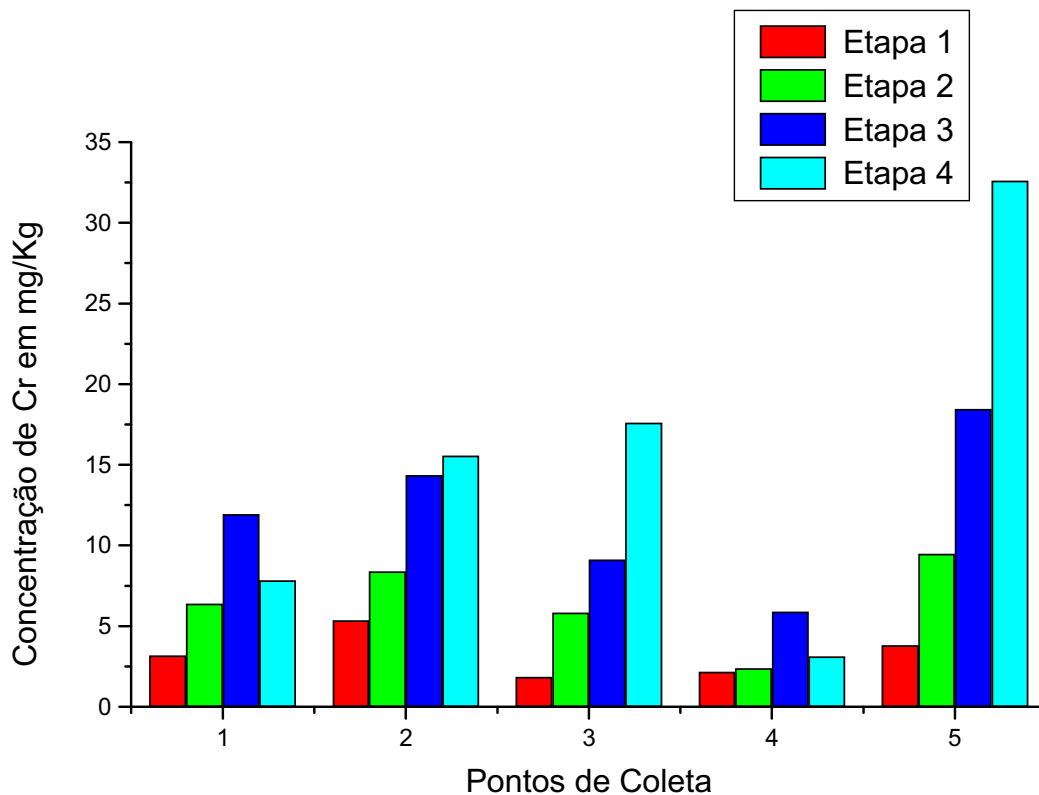


Figura 7: Distribuição de Cromo nos pontos de coleta e em cada etapa de extração.

As distribuições de zinco (figura 8) nos cinco pontos de coleta estão abaixo do Nível 1 (123 – 315 mg/kg) estabelecido como referência para sedimentos, portanto esse metal nessas concentrações no meio ambiente não causa nenhum efeito adverso para os organismos vivos.

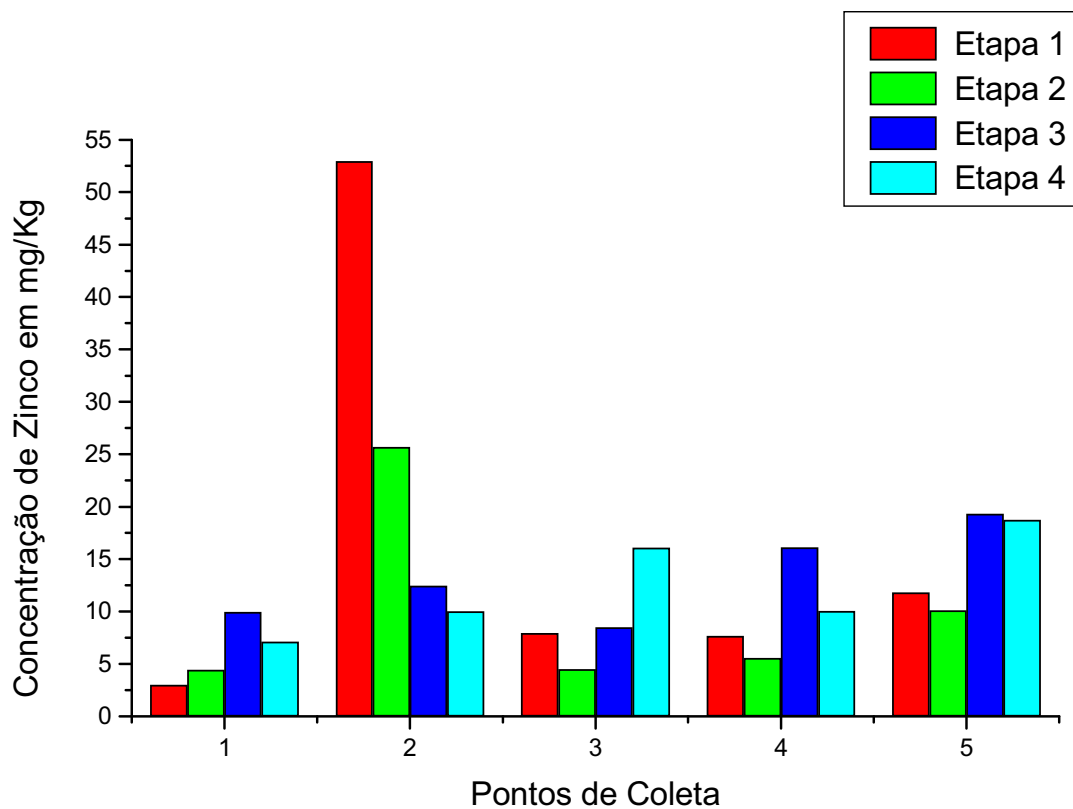


Figura 8: Distribuição de Zinco nos 5 pontos de coleta e em cada etapa de extração.

6. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados nesta dissertação sobre a qualidade dos sedimentos do Rio Uberabinha mostrou que a urbanização e as atividades humanas têm contribuído para efeitos negativos neste ambiente.

Comparando os resultados obtidos nos métodos de extração por BCR e por forno de microondas podemos concluir que os valores de metais extraídos por ambos os métodos são concordantes. Nesse trabalho, as quantidades de metais extraídas são consideradas parâmetros importantes para o estudo do comportamento destes no ambiente. Ainda podemos concluir que os métodos utilizados foram considerados eficientes ferramentas para a extração de metais em sedimentos.

Ao estudar o teor total de metais nos sedimentos podemos concluir que para os pontos de coleta 1, 2, 3, 4 e 5 somente o chumbo ficou acima do Nível 2 estabelecido pela Resolução do CONAMA 344/04.

No ponto 1, a quantidade de chumbo extraída foi de 166,0 mg/kg de sedimento. Mesmo desconsiderando a etapa 4 de extração, que é considerada a menos lábil (125,9 mg/kg), a quantidade de chumbo presente no sedimento ainda representa possíveis perigos para a biota aquática. Os demais metais estudados ficaram abaixo do Nível 1, minimizando possíveis perigos para o meio.

No ponto 2, somente a quantidade de chumbo ficou acima do Nível 2. Mesmo desconsiderando a quantidade extraída na etapa 4 de extração sua quantidade excede o permitido pelo CONAMA 344/04. Assim esse metal representa perigo para o meio aquático e para os que dependem dele. Os demais metais apresentaram quantidades inferiores ao Nível 1 estabelecido pelo CONAMA 344/04, portanto não se espera efeitos prejudiciais para a vida aquática e humana.

No ponto 3 novamente, a quantidade de chumbo extraída se mostrou um problema para a biota aquática. A concentração de chumbo encontrada foi de 175,4 mg/kg. Desconsiderando a quantidade extraída na etapa 4, ainda fica uma quantidade de chumbo expressiva se encontrando entre o Nível 1 e Nível 2 estabelecido pelo CONAMA 344/04. Isso significa que podem ocorrer eventuais efeitos adversos para o meio. Assim como nos outros pontos, os outros metais não apresentam perigo iminente, pois estão em pequenas quantidades no sedimento.

No ponto 4, as quantidades de metais encontrados no sedimento foram menores que os valores orientadores. Novamente a exceção foi o chumbo que apresentou alta concentração no sedimento. Mesmo depois de descontar a etapa 4 a quantidade de chumbo ultrapassa o valor estabelecido pelo órgão competente.

No ponto 5, a quantidade de chumbo extraída no sedimento ficou acima do permitido pela Resolução do CONAMA 344/04. Desconsiderando a extração da etapa 4, a concentração de chumbo fica entre os Níveis 1 e 2, apresentando eventuais efeitos nocivos para os seres vivos do meio. As quantidades de zinco, cobre e cromo extraídas ficaram abaixo do Nível 1 não representando perigo para o meio.

Em todos os pontos de coleta o cádmio não foi detectado pelo aparelho de absorção atômica com chama.

Diante dessa análise podemos concluir que apenas o chumbo apresenta quantidades acima dos valores orientadores estabelecidos pelo CONAMA 344/04, sendo uma preocupação ambiental, visto que esse metal pode causar vários problemas à saúde animal e humana quando em quantidades expressivas. Portanto, seria necessário um monitoramento regular quanto à concentração de chumbo nas águas e sedimentos do Rio Uberabinha.

O teor total de concentração de elementos tóxicos fornece informações sobre a qualidade e multifuncionalidade dos sedimentos enquanto a extração química sequencial foca a biodisponibilidade. Os resultados dessa dissertação ressaltam a necessidade periódica de coletas e análises dos sedimentos da bacia do Rio Uberabinha para estimar a qualidade dos sedimentos e incluí-los em programas ambientais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGETT, P.J., COMERFORD, J.G. **Zinc and human health**. Nutrition Reviews 53, S16-S22, 1995, 9.

AHUMADA, I., MENDOZA, J., NAVARRETE, E., ASCAR, L., **Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater**. Communications in Soil Science and Plant Analysis 30, 1999, 1507.

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Blackie Academic & Professional, 1º Ed. 291. p. 1994.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Água tratamento e qualidade – Missão Norte Americana de Cooperação Econômica e Técnica no Brasil**. Rio de Janeiro, USAID, P. 35. 1964.

ANDRADE R. C. B., PATCHINEELAM S. R. **Especiação de metais-traço em sedimentos de florestas de manguezais com *Avicennia e Rhizophora***. Departamento de Geoquímica Ambiental, Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense - Niterói – RJ. 2000

ATSDR, **Toxicological profile for zinc**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. ATSDR/United States Public Health Service. 2005.

AZEVEDO, M. F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 554 p. 2003.

BASÍLIO, M. S. **Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro**. Quim. Nova, 28, 2005, 822.

BARRETO, S. B. **A Farinha de rochas Mb-4 e o solo**. 4 p. 1998. Disponível em: www.mibasa.com.br/livro_farinha.htm. Acesso em: 22/09/2008.

BERNARD, A. M., VYSKOCIL, A., KRIZ, J., Kodl, M. and LAUWERYS, R. **Renal effects of children living in the vicinity of a lead smelter**. Environmental Research 68, 1995, 91.

BURGUERA, M., BURGUERA, J. L., RONDÓN, C., RIVAS, C., CARRERO, P., GALLIGNANI, M., BRUNETTO, M. R.; **Automatic determination of iron in geothermal**

fluids containing high dissolved sulfur-compounds using flow injection electrothermal atomic absorption spectrometry with an on-line microwave radiation precipitation–dissolution system. *J. Anal. At. Spectrom.*, 366, 1995, 295.

CONCEIÇÃO, G. **Distribuição de elementos-traços sedimentos superficiais do Rio Itajaí-Mirim em Santa Catarina.** Blumenau, 2002. Dissertação (Mestrado na área de engenharia Ambiental) – Centro de Ciências Tecnológica da Universidade Regional de Blumenau – FURB, 2004.

DAS, A. K., CHAKRABORTY, R., CERVERA, M. L., DE LA GUARDIA, M. **Metal speciation in solid matrices.** *Anal. Chim Acta*, 42, 1995, 1007.

DANG, Z.; CONGQIANG, L.; HAIGH, M. J.; **Mobility of heavy metal associated with the natural weathering of coal spoils.** *Environmental pollution*. 118, 2002, 419.

DAVIDSON, C. M.; THOMAS, R. P.; MCVEY, S. E.; PERALA, R.; LITTLEJOHN, D., URE, A. M. **Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments.** *Anal. Chim. Acta* 291, 1994, 277.

FERREIRA, R. J. S. **Determinação de metais traços em sedimentos de rios: caso da Bacia do baixo Itajaí-Açú.** Florianópolis, 2001. Dissertação (Mestrado em Química) - FSC/FURB.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W.; STIGLIANI, W. M.; EDS.; SPRINGER: **Em Biogedynamics of Pollutants in Soils and Sediments;** Berlim, 1995.

FORSTNER, U. G. T. W. **Wittmann metal Pollution in the Aquatic Environmental.** Berlin: Springer-Verlag. 2.ed. 486 p.1981.

FÖRSTNER, U. **Traceability of sediment analysis.** *Trends Anal. Chem.* 23, 2004, 217.

GAETRE, L. M.; CROW, C. K. **Cooper toxicity, oxidative stress an antioxidant nutrients.** *toxicology*, 189. 147 p. 2003.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. **Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures.** *Trends Anal. Chem.* 21, 2002, 451.

GÓMEZ, V.; CALLAO, M. P. **Chromium determination and speciation since 2000.** Trends in Anal. Chem. 25, 2006, 1006.

GOYER, R. A. **Toxic effects of metals.** In **Casarett & Doull's Toxicology.** The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, C.D. [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division, ISBN 0071054766, 1996.

HOROWITZ, A. J. **Sediment trace element Chemistry.** Michigan: Lewis. 2. ed. 135. 1991.

IYENGAR, G. V., SUBRAMANIAN, K. S., WOITTIEZ, J. R. W.; **Elemental analysis of biological samples and practice,** CRC Press, 1998.

KAASALAINEN, M. E YLI-HALLA, M. **Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils.** Environ. Poll. 126, 2003, 225.

KINGSTON, H. M., JASSIE, L. B.; **Introduction to microwave sample preparation, Theory and Practice,** American Chemical Society, 1988.

KRUSHEVSKA, A., BARNES, R. M., AMARASIRIWARADENA, C., **Decomposition of biological samples for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an open focused microwave digestion system.** Analyst 118., 1993, 1175.

LARINI, L. **Toxicologia.** São Paulo: Editora Manole Ltda. 3ª ed. 301 p. 1997.

LEMES, M. J. L.; FIGUEREDO FILHO, P. M; PIRES, M A. F. N. **Influência da Mineralogia dos Sedimentos das Bacias Hidrográficas dos Rios Mogiguaçu e Pardo na Composição Química das Águas de Abastecimento Público.** Quim. Nova 26, 2003, 13.

LIMA, M. C., GIACOMELLI, M. B. O., STÜPP, V., ROBERGE, F. D.; **Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier.** Quím. Nova 24, 2001, 734.

LOSKA, K.; WIECHULA, D. **Effects of pH and aeration on copper migration in above-sediment water.** Polish Journal of Environmental Studies 9, 2000, 433.

MACKAY, M. D.; ROBERTS, P. V.; CHERRY, J. A. **Transport of organic contaminants in groundwater.** Environmental Science & Technology, 19(5): 384 p. 1985. Disponível em: <http://pubs.acs.org/journals/esthag/> Acesso em: 27/11/2008.

MANCE, G., BROWN, V. M., YATES, J. **Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Copper.** Water Research Centre Technical Report TR210. 1984.

MARIN, B., VALLADON, M., POLVE, M., MONACO, A.; **Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry.** Trends Anal. Chem. 342, 1997, 91

McLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behavior of metals in soils.** Ground Water Issue. Washington: USEPA, United States Environmental Protection Agency. 20 p. 1992

MELLENDEZ, B.; FUSTER, J. M. **Geologia.** Madrid: Paraninfo . 4. ed. 1978.

MESTER, Z., CREMISINI, C., GHIARA, E., MORABITO, R. **Comparaison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples.** Anal. Chim. Acta 359, 1998, 133.

MINGORANCE, M. D., PÉREZ-VAZQUEZ, M. L., LACHICA, M., **Trace elements in coronary heart disease.** J. Anal. At Spectrom. 8, 1993, 843.

RESENDE, M. O. O.; GRANDE, M. D.; SANCHES, S. M. **Qualidade das águas,** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2002.

RIBEIRO, A. P. **Determinação de elementos-traços e outros de interesse em sedimentos lacustres da estação de tratamento de esgoto de Barueri, São Paulo, por ativação neutrônica.** São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2002.

RICHARD, F. C., BOURG, A. C. M. **Aqueous geochemistry of chromium: a review.** Wat. Res. 25, 1991, 807.

SADIQ, M. **Toxic metal chemistry in marine environments.** Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong. ISBN 0824786475. 1992.

SILVA, M. R. C.: **Estudo de sedimento da bacia hidrográfica do Mogi-Guaçu, com ênfase na determinação de metais.** São Carlos 2002. Dissertação (Mestrado em Química) USP - São Paulo. 2002.

SUTHERLAND, R. A., TACK, F. M. G., TOLOSA, C. A., VERLOO, M.G. **Operationally Defined Metal Fractions in Road Deposited Sediment, Honolulu, Hawaii.** J. Environ. Qual. 29, 2000, 1431.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C. ; BISSON, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal.** Trends Anal. Chem. 51, 1978, 844.

URE, A. M. **Single extraction schemes for soil analysis and related application. The Science of the Total Environment.** 178. 3 p. 1996.

URE, A. M., QUEVAUVILLER, P. H., MUNTAU, H., GRIEPINK, B. **Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Comission of the European Communities .** International of Environmental Analytical Chemistry 51, 1993, 133.

USPHS. **Toxicological profile for cadmium on CD-ROM.** Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1997.

ANEXO:

RESOLUÇÃO CONAMA 344/04

Resolução nº 344, de 25 de março de 2004

Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Publicada no DOU de 07/05/04

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, no uso de suas competências previstas na Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de julho de 1990, e tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, anexo à Portaria nº 499, de 18 de dezembro de 2002, e Considerando o disposto na Convenção sobre Prevenção da Poluição Marinha por Alijamento de Resíduos e Outras Matérias (Convenção de Londres - LC/72), promulgada pelo Decreto nº 87.566, de 16 de setembro de 1982, e suas alterações, que prevê em seu art. 2º o que as partes contratantes adotarão, segundo suas possibilidades científicas, técnicas e econômicas, medidas eficazes, individual e coletivamente, para impedir a contaminação do mar causado pelo alijamento de resíduos; Considerando o disposto no art. 30 da Lei nº 9.966, de 28 de abril de 2000, que estabelece que o alijamento de resíduos e outras matérias em águas sob jurisdição nacional deverá obedecer às condições previstas na Convenção de Londres promulgada pelo Decreto nº 87.566, de 1982, e suas alterações; Considerando a necessidade da realização de atividades de dragagem para garantir a implantação e a operação de portos e terminais portuários, e as condições de navegabilidade de corpos hídricos; Considerando que a atividade de dragagem sujeita-se a licenciamento ambiental, nos termos da Resolução CONAMA nº 237, de 12 de dezembro de 1997, e, quando couber, da Resolução CONAMA nº 001, de 23 de janeiro de 1986, com base em estudos ambientais e obrigatoriedade de monitoramento da atividade; Considerando a necessidade de subsidiar e harmonizar a atuação dos órgãos ambientais competentes, no que se refere ao processo de licenciamento ambiental das atividades de dragagem, resolve:

Art. 1º Estabelecer as diretrizes gerais e procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado visando ao gerenciamento de sua disposição em águas jurisdicionais brasileiras.

§ 1º Para efeito de classificação do material a ser dragado para disposição em terra, o mesmo deverá ser comparado aos valores orientadores estabelecidos para solos pela norma da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-CETESB, "Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo", publicado no Diário Oficial da União; Empresarial; São Paulo, 111 (203), sexta-feira, 26 de outubro de 2001, até que sejam estabelecidos os valores orientadores nacionais pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA;

§ 2º Caso o material a ser dragado não atenda aos valores ferenciados no § 1º, deverão ser selecionadas alternativas de disposição autorizadas pelo órgão ambiental competente.

Art. 2º Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições: I - material dragado: material retirado ou deslocado do leito dos corpos d'água decorrente da atividade de dragagem, desde que esse material não constitua bem mineral;

II - órgão ambiental competente: órgão ambiental de proteção e controle ambiental do poder executivo federal, estadual ou municipal, integrante do Sistema Nacional do Meio Ambiente-SISNAMA, responsável pelo licenciamento ambiental, no âmbito de suas competências;

III - disposição final do material dragado: local onde serão colocados os materiais resultantes das atividades de dragagem, onde possam permanecer por tempo indeterminado, em seu estado natural ou transformado em material adequado a essa permanência, de forma a não prejudicar a segurança da navegação, não causar danos ao meio ambiente ou à saúde humana;

IV - águas jurisdicionais brasileiras:

a) águas interiores:

1. águas compreendidas entre a costa e a linha de base reta, a partir de onde se mede o mar territorial;
2. águas dos portos;
3. águas das baías;
4. águas dos rios e de suas desembocaduras;
5. águas dos lagos, das lagoas e dos canais;
6. águas entre os baixios a descoberto e a costa;

b) águas marítimas:

1. águas abrangidas por uma faixa de doze milhas marítimas de largura, medidas a partir da linha de base reta e da linha de baixamar, tal como indicada nas cartas náuticas de grande escala, que constituem o mar territorial;
2. águas abrangidas por uma faixa que se estende das doze às duzentas milhas marítimas, contadas a partir das linhas de base que servem para medir o mar territorial, que constituem a zona econômica exclusiva;
3. águas sobrejacentes à plataforma continental, quando esta ultrapassar os limites da zona econômica exclusiva.

V - eutrofização: processo natural de enriquecimento por nitrogênio e fósforo em lagos, represas, rios ou estuários e, conseqüentemente, da produção orgânica; nos casos onde houver impactos ambientais decorrentes de processos antrópicos, há uma aceleração significativa do processo natural, com prejuízos à beleza cênica, à qualidade ambiental e à biota aquática.

Art. 3º Para efeito de classificação do material a ser dragado, são definidos critérios de qualidade, a partir de dois níveis, conforme procedimentos estabelecidos no Anexo desta Resolução:

I - nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

II - nível 2: limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

§ 1º Os critérios de qualidade fundamentam-se na comparação dos resultados da caracterização do material a ser dragado, com os valores orientadores previstos na TABELA III do Anexo desta Resolução, a fim de orientar o gerenciamento da disposição do material dragado no procedimento de licenciamento ambiental.

§ 2º É dispensado de classificação prévia o material oriundo de dragagens realizadas para atendimento a casos de emergência ou calamidade pública, decretadas oficialmente.

§ 3º É dispensado de classificação para disposição em águas marítimas, o material a ser dragado no mar, em estuários e em baías com volume dragado igual ou inferior a 100.000 m³

, desde que todas as amostras coletadas apresentem porcentagem de areia igual ou superior a 90%.

§ 4 o É dispensado de classificação para disposição em águas jurisdicionais brasileiras, o material a ser dragado em rios ou em lagoas com volume dragado igual ou inferior a 10.000 m³, desde que todas as amostras coletadas apresentem porcentagem de areia igual ou superior a 90%.

Art. 4 o Para subsidiar o acompanhamento do processo de eutrofização em áreas de disposição sujeitas a esse processo, a caracterização do material a ser dragado deve incluir as determinações de carbono orgânico e nutrientes previstas na TABELA IV do Anexo desta Resolução.

Parágrafo único. Os valores de referência da TABELA IV não serão utilizados para classificação do material a ser dragado, mas tão somente como fator contribuinte para o gerenciamento da área de disposição.

Art. 5 o Para a classificação do material a ser dragado, os dados obtidos na amostragem de sedimentos deverão ser apresentados em forma de tabelas, com os dados brutos e sua interpretação, sendo que as amostras de cada estação deverão ser analisadas individualmente e coletadas em quantidade suficiente para efeito de contraprova, cujas análises serão realizadas a critério do órgão ambiental competente.

I - as estações de coleta deverão ser identificadas e georeferenciadas por sistema de coordenadas geográficas, especificando o sistema geodésico de referência.

II - as metodologias empregadas na coleta de amostras de sedimentos deverão ser propostas pelo empreendedor e aprovadas pelo órgão ambiental competente.

III - as análises químicas deverão contemplar rastreabilidade analítica, validação e consistência analítica dos dados, cartas controle, (elaboradas com faixas de concentração significativamente próximas daquelas esperadas nas matrizes sólidas), e ensaios com amostras de sedimento certificadas, a fim de comprovar a exatidão dos resultados por meio de ensaios paralelos.

IV - as amostras certificadas que não contenham os analitos de interesse (por exemplo, compostos orgânicos), os ensaios deverão ser realizados por adição padrão ou adição de reforço ("spike"), de maneira que fique garantido um grau de recuperação aceitável para determinação desses compostos na matriz. Os limites de detecção praticados deverão ser inferiores ao nível 1, da TABELA III do Anexo a esta Resolução, para cada composto estudado.

V - a metodologia analítica para a extração dos metais das amostras consistirá em ataque com ácido nítrico concentrado e aquecimento por microondas, ou metodologia similar a ser estabelecida pelo órgão ambiental competente.

Parágrafo único. O órgão ambiental competente estabelecerá previamente a metodologia de preservação das contraprovas.

Art. 6 o As análises físicas, químicas e biológicas previstas nesta Resolução deverão ser realizadas em laboratórios que possuam esses processos de análises credenciados pelo

Instituto Nacional de Metrologia- INMETRO, ou em laboratório qualificados ou aceitos pelo órgão ambiental competente licenciador.

Parágrafo único. Os laboratórios deverão ter sistema de controle de qualidade analítica implementado, observados os procedimentos estabelecidos nesta Resolução.

Art. 7º O material a ser dragado poderá ser disposto em águas jurisdicionais brasileiras, de acordo com os seguintes critérios a serem observados no processo de licenciamento ambiental:

I - não necessitará de estudos complementares para sua caracterização:

a) material composto por areia grossa, cascalho ou seixo em fração igual ou superior a 50%, ou

b) material cuja concentração de poluentes for menor ou igual ao nível 1, ou

c) material cuja concentração de metais, exceto mercúrio, cádmio, chumbo ou arsênio, estiver entre os níveis 1 e 2, ou

d) material cuja concentração de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos-PAHs do Grupo B estiver entre os níveis 1 e 2 e a somatória das concentrações de todos os PAHs estiver abaixo do valor correspondente a soma de PAHs.

II - o material cuja concentração de qualquer dos poluentes exceda o nível 2 somente poderá ser disposto mediante previa comprovação técnico-científica e monitoramento do processo e da área de disposição, de modo que a biota desta área não sofra efeitos adversos superiores àqueles esperados para o nível 1, não sendo aceitas técnicas que considerem, como princípio de disposição, a diluição ou a difusão dos sedimentos do material dragado.

III - o material cuja concentração de mercúrio, cádmio, chumbo ou arsênio, ou de PAHs do Grupo A estiver entre os níveis 1 e 2, ou se a somatória das concentrações de todos os PAHs estiver acima do valor correspondente a soma de PAHs, deverá ser submetido a ensaios ecotoxicológicos, entre outros testes que venham a ser exigidos pelo órgão ambiental competente ou propostos pelo empreendedor, de modo a enquadrá-lo nos critérios previstos nos incisos I e II deste artigo.

Art. 8º Os autores de estudos e laudos técnicos são considerados peritos para fins do artigo 342, caput, do Decreto-Lei no 2.848, de 7 de dezembro de 1940 - Código Penal. Art. 9º Esta Resolução será revisada em até cinco anos, contados a partir da data de publicação esta Resolução, objetivando o estabelecimento de valores orientadores nacionais para a classificação do material a ser dragado.

Art. 10. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis-IBAMA deverá normatizar a forma de apresentação dos dados gerados para classificação do material dragado, monitoramento das áreas de dragagem e de disposição, de modo que os dados gerados pelos órgãos ambientais competentes sejam comparados, quando da revisão desta Resolução.

Art 11. Aplicam-se as disposições do art. 19 da Resolução CONAMA no 237, de 1997 às licenças ambientais em vigor, devendo a eventual renovação obedecer integralmente ao disposto nesta Resolução.

Art 12. O enquadramento dos laboratórios aos aspectos técnicos relacionados aos incisos III e IV do art. 5º desta Resolução, dar-se-á no período transitório de até dois anos, contados a partir da publicação desta Resolução.

Art. 13. A caracterização ecotoxicológica prevista no inciso III do art. 7, desta Resolução poderá, sem prejuízo das outras exigências e condições previstas nesta Resolução e nas demais normas aplicáveis, ser dispensada pelos órgãos ambientais competentes, por período improrrogável de até dois anos, contados a partir da publicação desta Resolução, permitindo-se a disposição deste material em águas jurisdicionais brasileiras, desde que cumpridas as seguintes condições:

I - o local de disposição seja monitorado de forma a verificar a existência de danos à biota advindos de poluentes presentes no material disposto, segundo procedimentos estabelecidos pelo órgão ambiental competente, com apresentação de relatórios periódicos;

II - o local de disposição tenha recebido, nos últimos três anos, volume igual ou superior de material dragado de mesma origem e com características físicas e químicas equivalentes, resultante de dragagens periódicas, e que a disposição do material dragado não tenha produzido evidências de impactos significativos por poluentes ao meio ambiente no local de disposição.

Art 14. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação.

MARINA SILVA

PRESIDENTE DO CONAMA

ANEXO

1 - COLETA DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO

Consiste em caracterizar a seção horizontal e vertical da área de dragagem, a partir de coleta de amostras de sedimentos que representem os materiais a serem dragados. A distribuição espacial das amostras de sedimento deve ser representativa da dimensão da área e do volume a ser dragado. As profundidades das coletas das amostras devem ser representativas do perfil (cota) a ser dragado.

A TABELA I fornece o número de estações de coleta a serem estabelecidas.

TABELA I

NÚMERO MÍNIMO DE AMOSTRAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DE SEDIMENTOS*

Volume a ser Dragado (m³)	Número de amostras **
Até 25.000	3
Entre 25.000 e 1000.000	4 a 6
Entre 100.000 e 500.000	7 a 15
Entre 500.000 e 2.000.000	16 a 30
Acima de 2.000.000	10 extras por 1 milhão de m³

* Referência: The Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic ("OSPAR Convention") was opened for signature at the Ministerial Meeting of the Oslo and Paris Commissions in Paris on 22 September 1992. * O número de amostras poderá variar em função das características ambientais da área a ser dragada; esse número será determinado pelo órgão ambiental competente licenciador.

A TABELA I não se aplica para rios e hidrovias, nos quais as estações deverão ser dispostas a uma distância máxima de quinhentos metros entre si nos trechos a serem dragados, medida no sentido longitudinal, independentemente do volume a ser dragado.

2 - ANÁLISES LABORATORIAIS

O programa de investigação laboratorial (ensaios) do material a ser dragado deverá ser desenvolvido em três etapas, a saber:

1 a ETAPA - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As características físicas básicas incluem a quantidade de material a ser dragado, a distribuição granulométrica e o peso específico dos sólidos.

TABELA II
CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS*

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

* Referência: Escala Granulométrica de Wentworth, 1922. ** Phi () corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm) é apresentada na coluna 3 da TABELA II.

2 a ETAPA - CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química deve determinar as concentrações de poluentes no sedimento, na fração total. O detalhamento dar-se-á de acordo com as fontes de poluição preexistentes na área do empreendimento e será determinado pelo órgão ambiental competente, de acordo com os níveis de classificação do material a ser dragado, previstos na TABELA III.

As substâncias não listadas na referida tabela, quando necessária a sua investigação, terão seus valores orientadores previamente estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Existindo dados sobre valores basais (valores naturais reconhecidos pelo órgão ambiental competente) de uma determinada região, estes deverão prevalecer sobre os valores da TABELA III sempre que se apresentarem mais elevados.

TABELA III
NÍVEIS DE CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO

Poluentes		Níveis de classificação do material a ser dragado (em unidade de material seco)			
		Água Doce		Água salina/salobra	
		Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Metais pesados e arsênio (mg/kg)	Arsênio (As)	5,9 ¹	17 ¹	8,2 ²	70 ²
	Cádmio (Cd)	0,6 ¹	3,5 ¹	1,2 ²	9,6 ²
	Chumbo (Pb)	35 ¹	91,3 ¹	46,7 ²	218 ²
	Cobre (Cu)	35,7 ¹	197 ¹	34 ²	270 ²
	Cromo (Cr)	37,3 ¹	90 ¹	81 ²	370 ²
	Mercúrio (Hg)	0,17 ¹	0,486 ¹	0,15 ²	0,71 ²
	Níquel (Ni)	18 ³	35,9 ³	20,9 ²	51,6 ²
	Zinco (Zn)	123 ¹	315 ¹	150 ²	410 ²
Pesticidas organo clorados	BHC (Alfa BHC) (ug/kg)	--	--	0,32 ³	0,99 ³
	BHC (Beta BHC)	--	--	0,32 ³	0,99 ³
	BHC (Delta BHC)	--	--	0,32 ³	0,99 ³
	BHC (Gama BHC/ Lindano)	0,94 ¹	1,38 ¹	0,32 ³	0,99 ³
	Clordano (Alfa)	--	--	2,26 ³	4,79 ³
	Clordano (Gama)	--	--	2,26 ³	4,79 ³
	DDD	3,54 ¹	8,51 ¹	1,22 ¹	7,81 ¹
	DDE	1,42 ¹	6,75 ¹	2,07 ¹	374 ¹
	DDT	1,19 ¹	4,77 ¹	1,19 ¹	4,77 ¹
	Dieldrin	2,85 ¹	6,67 ¹	0,71 ¹	4,3 ¹
	Endrin	2,67 ¹	62,44 ¹	2,67 ¹	62,4 ¹
PCBs (ug/Kg)	Bifenilas policloradas totais	34,1 ¹	277 ¹	22,7 ²	180 ²

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) (ug/kg)	Grupo A	Benzo(a)antraceno	31,7 ¹	385 ¹	74,8 ¹	693 ¹
		Benzo(a)pireno	31,9 ¹	782 ¹	88,8 ¹	763 ¹
		Criseno	57,1 ¹	862 ¹	108 ¹	846 ¹
		Dibenzo(a,b)antraceno	622 ¹	135 ¹	6,22 ¹	135 ¹
	Grupo B	Acenaleno	6,71 ¹	88,91	16 ²	500 ²
		Acenaftleno	5,87 ¹	128 ¹	44 ²	640 ²
		Antraceno	46,9 ¹	245 ¹	85,3 ²	1100 ²
		Fenamtreno	41,9 ¹	515 ¹	240 ²	1500 ²
		Fluoranteno	111 ¹	2355 ¹	600 ²	5100 ²
		Fluoreno	21,2 ¹	144 ¹	19 ²	540 ²
		2-Metilnaftaleno	20,2 ¹	201 ¹	70 ¹	670 ¹
		Naftaleno	34,6 ¹	391 ¹	160 ²	2100 ²
		Pireno	53 ¹	875 ¹	665 ²	2600 ²
Soma # de PAHs		1000		3000		

considerando os 13 compostos avaliados.

Os valores orientadores, adotados na TABELA III, têm como referência as seguintes publicações oficiais canadenses e norte-americanas:

1 ENVIRONMENTAL CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Canadian Environmental Quality Guidelines - Summary Tables. , atualizado em 2002.

2 Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L. & Calder F.D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19 (1): 81-97.

3 FDEP (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters. Vol. I. Development and Evaluation of Sediment Quality Assessment Guidelines. Prepared for Florida Department of Environmental Protection - FDEP, Office of Water Policy, Tallahassee, FL, by MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.

Quando da caracterização química, devem ser realizadas, ainda, determinações de carbono orgânico total (COT), nitrogênio Kjeldahl total e fósforo total do material a ser dragado, para subsidiar o gerenciamento na área de disposição.

TABELA IV

VALORES ORIENTADORES PARA

CARBONO ORGÂNICO TOTAL E NUTRIENTES

Parâmetros	Valor Alerta
Carbono orgânico total (%)	10
Nitrogênio Kieldahl total (mg/kg)	4.800
Fósforo total (mg/kg)	2.000

VALOR ALERTA - valor acima do qual representa possibilidade de causar prejuízos ao ambiente na área de disposição. A critério do órgão ambiental competente, o COT poderá ser substituído pelo teor de matéria orgânica. Ficam excluídos de comparação com a presente caracterização, os valores oriundos de ambientes naturalmente enriquecidos por matéria orgânica e nutrientes, como manguezais. 3 a ETAPA – CARACTERIZAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

A caracterização ecotoxicológica deve ser realizada em complementação à caracterização física e química, com a finalidade de avaliar os impactos potenciais à vida aquática, no local proposto para a disposição do material dragado.

Os ensaios e os tipos de amostras (sedimentos totais, ou suas frações - elutriato, água intersticial, interface água-sedimento) a serem analisadas serão determinados pelo órgão ambiental competente.

Para a interpretação dos resultados, os ensaios ecotoxicológicos deverão ser acompanhados da determinação de nitrogênio amoniacal, na fração aquosa, e correspondente concentração de amônia não ionizada, bem como dos dados referentes ao pH, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido.

Os resultados analíticos deverão ser encaminhados juntamente com a carta controle atualizada da sensibilidade dos organismos-teste. Também deverá ser enviado o resultado do teste com substância de referência, realizada na época dos ensaios com as amostras de sedimento.