

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PATRÍCIA SUELI DE REZENDE

AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE DE

ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS DA BACIA

HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO

BELO HORIZONTE

2009

AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE
DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS DA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO

PATRÍCIA SUELI DE REZENDE

UFMG – ICEX/DQ 778^a

D. 454^a

PATRÍCIA SUELI DE REZENDE

**AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO E MOBILIDADE DE
ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS DA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Química Analítica.

BELO HORIZONTE

2009

Rezende, Patrícia Sueli de

R467a Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos
2009 traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio São
D Francisco./ Patrícia Sueli de Rezende. 2009.

xiv; 97 f. : il.

Orientadora: Letícia Malta Costa

Co-Orientadora: Cláudia Carvalhinho Windmöller

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.

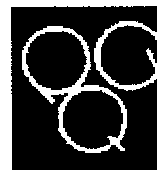
Bibliografia p.92-97

1. Química analítica - Teses 2. Sedimentos - Química
ambiental - Teses 3. Elementos traço - Teses
I. Costa, Letícia Malta, Orientadora II. Windmöller,
Cláudia Carvalhinho, Co-orientadora. Título

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br



**"Avaliação da Distribuição e Mobilidade de Elementos Traço em Sedimentos da
Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco"**

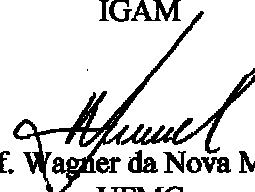
Patrícia Sueli de Rezende

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profª. Leticia Malta Costa - Orientadora
UFMG


Profª. Cláudia Carvalhinho Windmöller - Co-Orientadora
UFMG


Profª. Zenilde das Graças Guimarães Viola
IGAM


Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 30 de julho de 2009.

“Se soubesse que o mundo se desintegraria amanhã,
ainda assim plantaria a minha macieira.”

Martin Luther King

Aos meus pais,
Aos meus avós,
Aos meus queridos
Carla, Matheus e Yasmin,
A todos os meus familiares,
amo muito todos vocês,
minha razão de viver.

AGRADECIMENTOS

A Deus, agradeço profundamente por ter abençoado e iluminado todos os meus dias, fortalecendo-me cada vez mais.

À Universidade Federal de Minas Gerais, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À minha orientadora Letícia Malta Costa, pela orientação, pela oportunidade de aprendizagem, pela atenção e pelos ensinamentos.

À minha co-orientadora Cláudia Carvalhinho Windmöller, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, por toda atenção e apoio constante.

À professora Clésia Cristina Nascentes, por todo apoio, incentivo, ensinamentos e pela colaboração imensurável.

A Letícia, Cláudia e Clésia, agradeço imensamente pela orientação, carinho, atenção, paciência, amizade, pelos valiosos ensinamentos, enfim por todo o suporte necessário para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Wagner da Nova Mussel e à Dra. Zenilde das Graças Guimarães Viola pelas sugestões para a conclusão deste trabalho.

Aos bolsistas Priscila e Fernando, pela ajuda na realização dos trabalhos experimentais.

Aos amigos do GEAPA, pela amizade, solidariedade, paciência e apoio constante, por terem proporcionado uma convivência sempre muito agradável. Em especial, gostaria de agradecer a Frank, Priscila, Reginaldo, Renato e Walter, por toda contribuição e pelos conhecimentos compartilhados.

A todos os amigos da UFMG pelo carinho e pelo apoio.

Às minhas amigas da república, pela paciência e incentivo em todos os momentos.

À minha família pelo apoio em todos os momentos.

Ao CETEC, ao IGAM e a todos que colaboraram com as coletas das amostras; aos laboratórios de infra-estrutura do DQ/UFMG de análise elementar, de difração de Raios-X e de absorção atômica por serviços prestados.

À FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido.

Às secretárias da Pós-graduação pela atenção, paciência e pelos serviços prestados.

Enfim, agradeço a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os sedimentos apresentam capacidade de retenção de contaminantes orgânicos e inorgânicos que varia segundo características físico-químicas, como composição mineral, textura, capacidade de troca iônica e teor de matéria orgânica. Constituem um sistema dinâmico, com alta reatividade e constantes trocas iônicas com a fase aquosa. A acumulação de poluentes nos sedimentos ocorre por interações eletrostáticas, adsorção aos óxidos de alumínio, ferro e manganês, complexação com a matéria orgânica, dentre outras, sendo que variações nas condições do meio, como variação de temperatura, pH e potencial redox, podem remover estes poluentes. Assim, a natureza da ligação dos contaminantes temporariamente imobilizados é determinante na predição da disponibilidade e mobilidade deles para o meio aquático.

Neste trabalho, amostras de sedimentos coletadas em 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco foram submetidas a três procedimentos de preparo de amostras: extração pseudo-total empregando água régia, extração sequencial segundo procedimento BCR e extração parcial com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹. As informações obtidas a partir dos procedimentos realizados possibilitaram estimar a disponibilidade ambiental dos elementos As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn para o corpo d'água.

Cerca de 20% das análises realizadas empregando-se a extração pseudo-total apresentaram valores superiores aos estabelecidos pela Resolução 344/2004 do CONAMA. Os elementos mais frequentemente encontrados em concentrações acima do recomendado por esta legislação foram As, Cr e Pb, respondendo por quase 70% das violações observadas.

Os resultados obtidos com o procedimento de extração sequencial apontaram os elementos Cd e Zn como os mais disponíveis ao curso d'água na região estudada. Os percentuais de extração na primeira etapa do procedimento sequencial, na qual são lixiviados apenas os elementos de maior disponibilidade, variaram de 83 a < 100 % para Cd, e de 18 a < 100 % para Zn, comparados à digestão pseudo-total.

Para a extração parcial empregando-se solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, Cd e Zn também foram os elementos mais facilmente extraíveis, com percentuais entre 84 e 112 % para Cd, e entre 27 e 122 % para Zn. As amostras que apresentaram os menores teores de As e Hg na extração pseudo-total foram as que apresentaram os mais altos teores extraíveis empregando-se a solução diluída de ácido clorídrico.

As amostras com teores elevados de Hg foram submetidas à termodesorção acoplada com absorção atômica para especiação. Apenas a espécie Hg (II) foi encontrada, apesar de a contaminação ter sido provocada por Hg (0), evidenciando a ocorrência da oxidação natural de Hg nos sedimentos.

Os resultados apontaram degradação ambiental por poluentes inorgânicos relativamente elevada em 21% dos pontos de amostragem, indicando que estas contaminações são decorrentes de atividades antrópicas.

ABSTRACT

Sediments have organic and inorganic contaminants retention capability. These properties are depending on physico-chemical characteristics, like mineral composition, granulometry, ionic exchange capacity and organic matter contents. Sediments compose a dynamic system, with high reactivity and frequent ionic exchanges with aqueous phase. The pollutants accumulation in sediments occurs by electrostatics interactions, Al, Fe and Mn oxides adsorption, organic matter complexation, and variations as temperature, pH, and redox potential can remove these pollutants. Therefore, the interaction between immobilized contaminants and sediments is crucial for prediction the availability and mobility of them to the aquatic ecosystem.

In this work, sediments samples were collected in 28 points from São Francisco River Basin. They were submitted to three different sample preparation procedures: aqua regia pseudo-total extraction, sequential extraction according to BCR protocol, and partial extraction using HCl 1 mol L⁻¹ solution. The environmental availability of As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb and Zn were evaluated after all procedures.

About 20% of the accomplished analyses using aqua regia pseudo-total extraction presented superior values to the established by Resolution 344/2004 from CONAMA. Arsenic, chromium and lead corresponded about 70% of the high concentrations observed superior to the established by legislation.

Results obtained after sequential extraction procedure pointed out that Cd e Zn are the most available to the water flow in the studied area. They presented high release in the first stage from sequential procedure, which are lixiviated elements that present high availability. Cadmium presented extraction values in a range of 83 to < 100 %, and zinc in a range of 18 to < 100 %, when compared to the pseudo-total digestion.

For partial extraction using HCl 1,0 mol L⁻¹ solution, Cd and Zn were the elements more easily labile, they presented extraction in a range to 84 to 112 % to Cd, and between 27 and 122 % to Zn. Samples that presented the lowest As and Hg concentrations on the pseudo-total extraction were the samples that presented the highest contents extracted by diluted HCl solution.

The samples that presented the highest Hg concentrations were submitted to the thermodesorption coupled to the atomic absorption spectrometry to speciation. Only Hg (II) specie was identified, in spite of the contamination was due to Hg (0), showing the natural oxidation phenomenon of Hg on the sediments.

The results presented environmental degradation by inorganic pollutants relatively high in 21 % of the sampling points, indicating that these contaminations are from anthropogenic activities.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 –	Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco	2
FIGURA 2 –	Composição da litosfera	7
FIGURA 3 –	Crescimento de publicações empregando extração sequencial de metais traço	20
FIGURA 4 –	Difratogramas de amostras de sedimento do ponto PTE 023 em diferentes granulometrias	48
FIGURA 5 –	Comparação dos teores dos analitos medidos em amostras de sedimento com o limite nível 1 do CONAMA	56
FIGURA 6 –	Comparação dos teores dos analitos medidos em amostras de sedimento com o limite nível 1 do CONAMA	57
FIGURA 7 –	Distribuição percentual da incidência de violações do nível 1 da Resolução 344/2004 do CONAMA para amostras de sedimentos da Bacia do Rio São Francisco	61
FIGURA 8 –	Distribuição dos elementos estudados na extração sequencial em seis pontos amostrados	68
FIGURA 9 –	Distribuição dos elementos estudados na extração sequencial em seis pontos amostrados	69
FIGURA 10 –	Comparação entre os procedimentos pseudo-total, sequencial e parcial com HCl 1,0 mol.L ⁻¹ em banho de ultrassom 1h	78
FIGURA 11 –	Comparação entre os procedimentos pseudo-total, sequencial e parcial com HCl 1,0 mol.L ⁻¹ em banho de ultrassom 1h	79
FIGURA 12 –	Dendogramas obtidos por HCA para as três amostragens realizadas para amostras de 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco	82

FIGURA 13 –	Resultados obtidos por PCA para a primeira amostragem realizada para amostras de 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco	83
FIGURA 14 –	Termogramas experimentais de padrões de Hg	86
FIGURA 15 –	Termogramas de amostras de sedimentos TFSA do ponto PTE 023	87
FIGURA 16 –	Termogramas de amostras de sedimentos “in natura” do ponto PTE 023	87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	Limites estabelecidos para alguns elementos em sedimentos de água doce pelo CONAMA e pelo CCME	28
TABELA 2 –	Descrição dos pontos de amostragem e principais fontes emissoras de poluição para a região	31
TABELA 3 –	Condições de operação do FAAS AAnalyst 200	33
TABELA 4 –	Condições de operação do HG AAS FIAS 100	34
TABELA 5 –	Limites de detecção e quantificação para cada meio extrator	35
TABELA 6 –	Percentuais de cada fração granulométrica de todas amostras coletadas	42
TABELA 7 –	Percentuais de matéria orgânica de amostras de sedimentos de diferentes granulometrias pelos métodos Walkley-Black e por análise elementar	44
TABELA 8 –	Percentuais de matéria orgânica das amostras (1ª coleta) por análise elementar	45
TABELA 9 –	Determinação de pH das amostras (1ª coleta) em água deionizada e solução de KCl 1,0 mol.L ⁻¹	46
TABELA 10 –	Principais minerais identificados por difração de Raios-X em dez amostras de sedimentos da bacia do Rio São Francisco	48
TABELA 11 –	Concentrações e recuperações para materiais de referência certificados submetidos à extração pseudo-total	50
TABELA 12 –	Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos de 2 pontos de coleta em três diferentes frações granulométricas	52
TABELA 13 –	Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos coletadas em 28 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco na 1ª amostragem	53

TABELA 14 –	Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos coletadas em 26 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco na 2ª amostragem	54
TABELA 15 –	Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos coletadas em 16 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco na 3ª amostragem	55
TABELA 16 –	Concentrações de As, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn (mg.kg ⁻¹) empregando extração sequencial BCR comparada à extração pseudo-total para as amostras PT 007 e PTE 023 em três frações granulométricas	64
TABELA 17 –	Concentrações e recuperações empregando extração sequencial BCR comparada à extração pseudo-total..	66
TABELA 18 –	Concentrações obtidas para As, Cd, Cr, Cu e Fe na extração parcial com solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ e US 1h comparadas aos valores medidos na extração pseudo-total	74
TABELA 19 –	Concentrações obtidas para Hg, Mn, Ni, Pb e Zn na extração parcial com solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ e US 1h comparadas aos valores medidos na extração pseudo-total	75
TABELA 20 –	Concentrações e recuperações para materiais de referência certificados submetidos à extração parcial com HCl 1,0 mol.L ⁻¹ e ultrassom por 1 h	76
TABELA 21 –	Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados em amostras de sedimentos de 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco	81
TABELA 22 –	Resultados de Hg por TD AAS (razão área/massa) e por HG AAS	85

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
ASE –	Área superficial específica
BCR –	<i>Community Bureau of Reference</i> (do francês, <i>Bureau Communautaire de Référence</i>)
CCME –	Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (do inglês, <i>Canadian Council of Minister of the Environment</i>)
CETEC –	Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais
CETESB –	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA –	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC –	Capacidade de troca de cátions
CV AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica com vapor frio (do inglês, <i>Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry</i>)
EDL –	Lâmpada de descarga sem eletrodo
EMBRAPA –	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA –	Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês, <i>Environmental Protection Agency</i>)
ET AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica (do inglês, <i>Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry</i>)
F AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica com chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
FEAM –	Fundação Estadual do Meio Ambiente
GF AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HCA –	Análise de Agrupamento Hierárquico (do inglês, <i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)

HG AAS –	Espectrometria de Absorção Atômica com geração de hidretos (do inglês, <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>)
IBGE –	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP OES –	Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
ICP MS –	Espectrometria de Massas com plasma induzido (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
IGAM –	Instituto Mineiro de Gestão das Águas
LCO –	Lâmpada de cátodo oco
LD –	Limite de detecção
LQ –	Limite de quantificação
MAPA –	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MO –	Matéria orgânica
MOS –	Matéria orgânica do solo
MW –	Microondas
OMS –	Organização Mundial de Saúde
PCA –	Análise de Componente Principal (do inglês, <i>Principal Component Analysis</i>)
PEL –	Nível de Efeitos Prováveis de Toxicidade (do inglês, <i>Probably Effects Level</i>)
PVC –	Cloreto de Polivinila (do inglês, <i>Polyvinyl Chloride</i>)
TD AAS –	Termodesorção acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, <i>Thermodesorption Atomic Absorption Spectrometry</i>)
TEL –	Nível de Efeitos Limiares de Toxicidade (do inglês, <i>Threshold Effects Level</i>)
TFSA –	Terra fina seca ao ar
US –	Ultrassom
VGQS –	Valores guia de qualidade de sedimento

LISTA DE SIGLAS

% –	porcentagem
°C –	grau Celsius
A –	ampere (unidade de medida de corrente)
Å –	Angstrom
BA –	Bahia
cm –	centímetro
g –	grama
g/cm ³ –	grama por centímetro cúbico
h –	hora
km –	quilômetro
kV –	quilovolt (unidade de medida de tensão)
m –	metro
MΩ.cm–	Mega Ohm – centímetros (unidade de medida de resistividade)
m/m –	razão massa do soluto por massa do solvente
m/v –	razão massa do soluto por volume do solvente
mA –	miliampere (unidade de medida de corrente)
µg.g ⁻¹ = ppm –	micrograma por grama
µg.kg ⁻¹ = ppb –	micrograma por quilograma
µg.L ⁻¹ = ppb –	micrograma por litro (quando densidade = 1,0 g/cm ³)
MG –	Minas Gerais
mg –	miligrama
mg.kg ⁻¹ = ppm –	miligrama por quilograma
mg.L ⁻¹ = ppm –	miligrama por litro (quando densidade = 1,0 g/cm ³)
min –	minuto
mL –	mililitro
mm –	milímetro
mol.L ⁻¹ –	mol por litro
nm –	nanômetro
pH –	potencial hidrogeniônico

ppb –	partes por bilhão
ppm –	partes por milhão
rpm –	rotações por minuto
s –	segundo
v/v –	razão volume do soluto por volume do solvente
W –	Watt (unidade de medida de potência)
λ –	lambda - comprimento de onda

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
LISTA DE SIGLAS	xi
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Elementos traço no meio ambiente	5
2.1.1 Fatores que influenciam a disponibilidade de elementos traço nos sedimentos	7
2.1.2 Elementos traço estudados	9
2.1.2.1 Arsênio	10
2.1.2.2 Cádmio	11
2.1.2.3 Chumbo	11
2.1.2.4 Cobre	12
2.1.2.5 Cromo	12
2.1.2.6 Ferro	13
2.1.2.7 Manganês	14
2.1.2.8 Mercúrio	14
2.1.2.9 Níquel	15
2.1.2.10 Zinco	16
2.1.3 Determinação de elementos traço em sedimentos	16
2.1.3.1 Espectrometria de absorção atômica com chama	17
2.1.3.2 Geração de hidretos	18
2.2 Procedimentos de extração para preparo de amostras de sedimentos	19
2.2.1 Extração sequencial	19
2.2.2 Extração parcial	24
2.3 Aspectos legais	27

3 – OBJETIVOS	29
4 – PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 Amostras	30
4.2 Instrumentação	33
4.3 Reagentes	35
4.4 Procedimentos experimentais para preparo das amostras de sedimentos	36
4.4.1 Caracterização físico-química das amostras	36
4.4.1.1 Análise granulométrica	36
4.4.1.2 Determinação de pH	36
4.4.1.3 Determinação de teor de matéria orgânica	36
4.4.2 Difração de Raios-X	37
4.4.3 Procedimentos de extração	38
4.4.3.1 Digestão pseudo-total	38
4.4.3.2 Extração sequencial BCR	38
4.4.3.3 Extração parcial	39
4.4.4 Especificação de mercúrio	39
4.5 Tratamento estatístico dos dados	40
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Caracterização físico-química das amostras	41
5.2 Caracterização mineralógica das amostras	48
5.3 Análises quantitativas	50
5.3.1 Digestão pseudo-total	50
5.3.2 Extração sequencial segundo procedimento BCR	63
5.3.3 Extração parcial	73
5.3.4 Tratamento estatístico dos dados	80
5.4 Especificação de mercúrio	84
6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	89
7 – PERSPECTIVAS FUTURAS	91
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEXOS	A1

1 – INTRODUÇÃO

A Bacia do Rio São Francisco é a terceira maior bacia hidrográfica do Brasil, sendo responsável pela drenagem de uma área de 640.000 km², o que equivale a cerca de 8% do território nacional. A região abrange 521 municípios, distribuídos em sete unidades federativas. Cerca de 40% da bacia encontra-se no Estado de Minas Gerais, 43% na Bahia, 16% em Pernambuco, Sergipe e Alagoas e 1% em Goiás e Distrito Federal.^{1,2}

O Rio São Francisco é conhecido como o rio da unidade nacional por ser o maior curso d'água inteiramente brasileiro. Sua nascente localiza-se na Serra da Canastra, em Minas Gerais, a uma altitude de cerca de 1400 m. O rio corre em direção Sul – Norte, sendo que no Estado da Bahia muda o curso para noroeste e depois para sudeste, desaguando no Oceano Atlântico, na divisa entre os estados de Alagoas e Sergipe. É o principal curso d'água da bacia, sendo navegável em alguns trechos, com cerca de 2700 km de extensão e 168 afluentes, 90 pela margem esquerda e 78 pela margem direita. Os principais afluentes são: Abaeté, Rio das Velhas, Paraopeba, Jequitaí, Paracatu, Verde Grande, Urucuia, Carinhanha, Rio Corrente e Rio Grande.^{3,4}

A Bacia do Rio São Francisco está dividida em quatro regiões: Alto São Francisco, da nascente até Pirapora – MG; Médio São Francisco, entre Pirapora e Remanso – BA; Submédio São Francisco, de Remanso até a Cachoeira de Paulo Afonso e Baixo São Francisco, de Paulo Afonso até a foz no Oceano Atlântico.^{3,4} De acordo com dados do IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística² (Censo Demográfico 2000), a população total da bacia se aproximava de 13 milhões de habitantes. Esta bacia apresenta grande importância sócio-econômica para o país, das quais podem ser destacadas como principais utilizações:

- Abastecimento público;
- A produção de energia hidrelétrica;
- Uso na agricultura irrigada, importante indutora de desenvolvimento principalmente para a região nordestina;

- Uso para atividades de pesca, principalmente para a população ribeirinha, atividade em declínio nas últimas décadas, devido à construção de barragens e ao aumento da poluição;

- Transporte fluvial (em alguns trechos);
- Turismo e lazer.

A Figura 1 apresenta a bacia hidrográfica do Rio São Francisco e suas principais subdivisões. Pode-se observar que a Bacia do Rio São Francisco corresponde à maior bacia do Estado de Minas Gerais com cerca de 40% do território, incluindo a região metropolitana. É responsável também pelo suprimento de água da maior parte da população mineira.

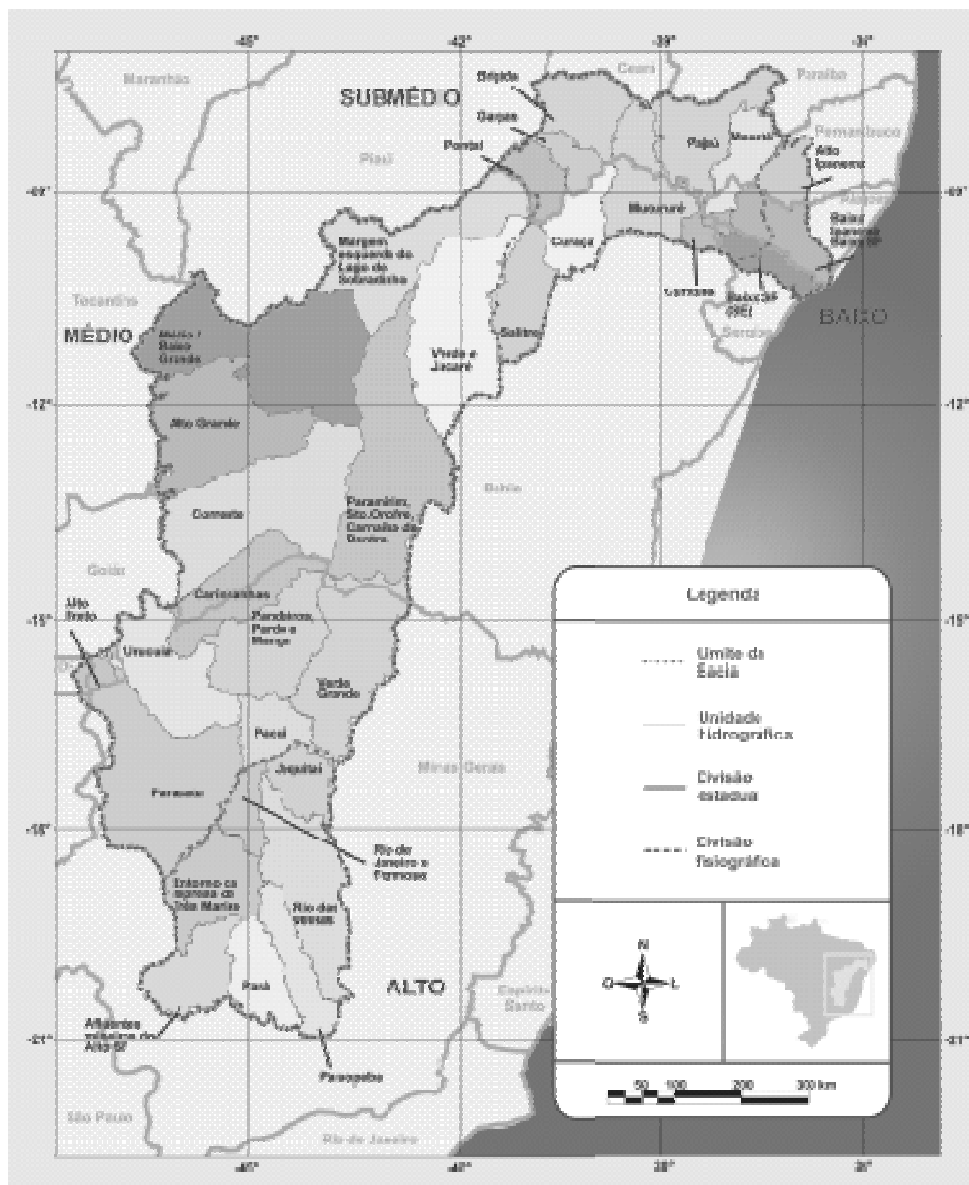


Figura 1. Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco. (Fonte: IGAM)

A ação antrópica, principalmente a implantação progressiva de atividades econômicas e o adensamento populacional de forma desordenada, vêm ocasionando crescentes problemas sobre os recursos naturais da região, provocando reflexos no regime hidrológico, na qualidade e na quantidade das águas. Um aspecto crucial para a degradação da Bacia do Rio São Francisco é a introdução de metais, que ocorre basicamente pela atividade mineradora, utilização de adubos e fertilizantes e lançamento de efluentes domésticos e industriais, na maioria dos casos sem qualquer tratamento prévio.^{1,3,4}

Os metais estão distribuídos no ambiente aquático entre as espécies solúveis em água, colóides, material em suspensão e sedimentado. As concentrações dos metais em sedimentos e águas de rios podem ser facilmente alteradas por processos de deposição e remobilização. Estima-se que menos de 1% desses poluentes podem estar solúveis na água, sendo que a maior parte está armazenada nos sedimentos. Este compartimento possui alta capacidade de adsorção e retenção de contaminantes, considerado um depósito de espécies poluentes, que pode indicar eventos de poluição que ocorreram no passado e que não podem ser verificados pela análise da água.^{5,6}

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O sedimento é constituído por materiais insolúveis, diferentes substratos mineralógicos e material orgânico, que se depositam no fundo dos corpos d'água. Além da fase sólida, também compõem os sedimentos, uma fase líquida, constituída por água acrescida de minerais e compostos orgânicos nela dissolvidos, e ainda, uma fase gasosa que preenche os espaços porosos. A fase líquida representa um sistema dinâmico, que troca matéria e energia com suas vizinhanças e sua composição é resultante das inúmeras reações que ocorrem com as outras fases.⁶⁻⁸ Neste compartimento são depositados todos os compostos inorgânicos e estruturas animais e vegetais que não foram totalmente decompostos. Desta maneira, ao longo da evolução de um sistema aquático, formam-se camadas nos sedimentos, contendo compostos químicos e estruturas biológicas que representam as diferentes fases deste processo. Assim, torna-se possível, a partir destes depósitos, interpretar o desenvolvimento histórico e alterações tanto do ambiente como de suas comunidades. É um dos compartimentos mais importantes dos ecossistemas aquáticos continentais, porque nele ocorrem processos biológicos, físicos e químicos que influenciam o metabolismo de todo o sistema.⁹

O cientista sueco Hampus Von Post, em 1862, foi o pioneiro no estudo das características dos sedimentos. Em 1930, também um cientista sueco, Einar Naumann, escreveu o primeiro livro sobre as implicações do sedimento no metabolismo de ecossistemas aquáticos. Atualmente, este compartimento é objeto de estudo de muitos pesquisadores, por sua capacidade de retenção de poluentes, decorrente disto, torna-se aplicável na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos.

A acumulação de poluentes depende da composição dos sedimentos. A fração mineral pode interagir com os contaminantes por atração eletrostática e por adsorção, e a fração orgânica é capaz de imobilizá-los por complexação. A capacidade de retenção de metais nos sedimentos aumenta nas frações mais finas.⁸

Os metais não são naturalmente degradados e nem fixados permanentemente pelos sedimentos, podendo retornar à coluna d'água. Alterações no meio aquático, tais como temperatura, teor de matéria orgânica, pH e potencial redox, podem influenciar a remobilização dos metais, ressaltando-se que as variações de pH e potencial redox são fatores que exercem influências significativas na disponibilidade dos metais no sedimento.⁶

Desta forma, determinar a concentração total de metais neste compartimento, o grau de mobilidade e a disponibilidade dos mesmos, são importantes ferramentas na avaliação da qualidade das águas.

2.1 Elementos traço no meio ambiente

Os metais são utilizados pelo homem desde a Pré-História e após a descoberta do fogo, ocorreram emissões de vapores de metais para a atmosfera, caracterizando-se como as primeiras contribuições antrópicas de poluição atmosférica. A Revolução Industrial, iniciada em meados do século XVIII, provocou um aumento da demanda por metais e, conseqüentemente, um aumento da poluição dos recursos naturais.¹¹

A liberação de metais para o ambiente é consequência de processos pedogenéticos, como intemperismo de rochas, mas a intervenção humana tem contribuído enormemente para o aumento destes teores. As principais contribuições antrópicas para a elevação dos teores de metais no meio ambiente ocorrem em decorrência dos efluentes industriais, atividades mineradoras, esgotos domésticos, incineradores de lixo, uso de fertilizantes e defensivos agrícolas.^{7,12,13}

É importante monitorar os teores de metais nos compartimentos ambientais, uma vez que não são degradáveis e podem sofrer enriquecimento por bioacumulação na cadeia alimentar, desde plantas aquáticas e invertebrados até níveis tróficos mais elevados, podendo apresentar manifestações tóxicas.

Alguns elementos químicos desempenham funções essenciais para microorganismos, plantas e animais. Porém, até mesmo elementos essenciais podem apresentar efeitos tóxicos para os organismos vivos. Muitas vezes, a manifestação da toxicidade de um elemento químico está associada à dose

absorvida. Alguns elementos como Hg e Cd são sempre tóxicos, mesmo em pequenas quantidades, mas outros como Fe e Zn, que são essenciais, quando em elevadas concentrações apresentam efeitos prejudiciais à saúde. Quando são atingidos níveis mais baixos que o recomendado para os elementos essenciais é possível observar sintomas que revelam o quadro de carência ou deficiência, da mesma forma, o excesso também provoca uma série de reações adversas, podendo provocar graves intoxicações e, em alguns casos, pode até mesmo provocar a morte.^{9,12,14,15}

Os metais que apresentam toxicidade para os seres vivos são comumente chamados de “metais pesados”.

O termo “metal pesado” é amplamente utilizado, porém com muitas divergências quanto ao seu significado, geralmente associado à toxidez do metal. Alguns autores utilizam a densidade como parâmetro para classificação, classificando como metal pesado aqueles que apresentam densidade acima de 5 g/cm³. Outras definições baseiam-se no peso atômico ou no número atômico do metal.

Para Malavolta¹⁶, define-se metal pesado como os elementos que têm peso específico maior que 5 g/cm³ ou que possuem número atômico maior que 20. Fergusson¹⁷ estipula uma densidade mínima de 6,5 g/cm³. Esta expressão engloba metais e mesmo não metais, ou metalóides como o selênio. Alloway^{14,15} inclui o arsênio e o selênio ao termo.

Segundo Duffus¹⁸, o uso deste termo é inadequado, pois as propriedades acima citadas não podem ser diretamente relacionadas com as propriedades biológicas e toxicológicas dos metais.

Outras denominações empregadas para designar alguns grupos de metais são: metais traço, elementos traço e micronutrientes. Duffus¹⁸ recomenda a denominação elementos traço, devido a não distinção entre metal e não-metal e à sua ocorrência em baixas concentrações. Os elementos traço são os elementos químicos constituintes naturais de rochas e solos, de um modo geral, em pequenas concentrações, da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm), não representando, em condições naturais, riscos para o homem, animais e plantas.

Os elementos traço constituem menos que 1% da composição da litosfera. Os macro elementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P e S)

compreendem cerca dos 99% restantes.⁷ A Figura 2 apresenta a distribuição dos macro elementos na composição da litosfera.

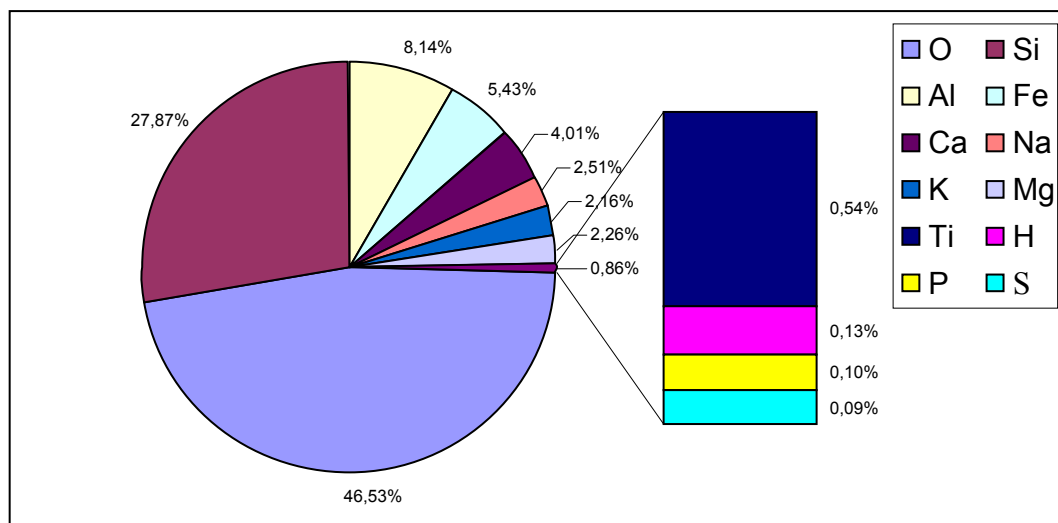


Figura 2. Composição da litosfera. (Fonte: Oliveira⁷)

Devido à falta de uniformidade em relação à nomenclatura, neste trabalho será utilizado o termo elemento traço, segundo recomendação de Duffus. Esse termo será empregado para se referir aos elementos presentes em baixas concentrações na crosta terrestre, sem distinção entre metais e não-metais, independente do caráter essencial ou tóxico.

2.1.1 Fatores que influenciam a disponibilidade de elementos traço nos sedimentos

Os elementos traço no sedimento podem estar adsorvidos nas partículas de superfície por interações eletrostáticas (como argilas, ácidos húmicos e oxi-hidróxidos metálicos), presentes na solução do sedimento, ligados a carbonatos, ocluídos nos oxi-hidróxidos de ferro, alumínio ou manganês, ligados à matéria orgânica e ligados a sulfetos.^{8,19-22}

As propriedades físico-químicas de solos e sedimentos, como pH, capacidade de troca catiônica (CTC), tamanho de partículas, teor de argila, tipo de argilominerais, teor de matéria orgânica e condições de oxirredução, têm grande influência sobre a mobilidade e disponibilidade de contaminantes.^{8,19-22}

Dentre os fatores que influenciam a solubilidade e a mobilidade de metais e metalóides nos sedimentos, o pH se destaca como o mais importante, uma vez que interfere direta ou indiretamente em todos os outros fatores citados. De maneira geral, o aumento do pH reduz a disponibilidade desses constituintes para o curso d'água.^{8,21-23}

A quantidade total de cargas negativas do solo ou do sedimento pode indiretamente ser denominada capacidade de troca de cátions (CTC), que corresponde à quantidade de cátions que pode ser retida na forma de complexos de esfera-externa, ou seja, apenas por interação eletrostática, e por isto, podem ser trocados de forma reversível e estequiométrica por outros íons da solução do solo ou do sedimento. Esta propriedade é muito importante para estudos de contaminação e avaliação de disponibilidade ambiental de metais. A CTC é dependente principalmente de fatores como o tipo e quantidade de argilominerais, o teor de matéria orgânica, o pH da solução e a adsorção específica de íons.⁸

É importante avaliar a classificação textural de solos e sedimentos porque a área superficial específica (ASE) aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Este fato resulta em um aumento acentuado da reatividade do solo ou sedimento, além de influenciar muitas outras de suas propriedades, como exemplo, a capacidade de retenção de água, a capacidade de troca catiônica, dentre outras.⁸

Os argilominerais, em conjunto com a matéria orgânica e os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês são responsáveis pelo suporte de uma parcela significativa de metais no ecossistema aquático, devido a sua grande área superficial. Da mesma forma que esses materiais retiram cátions da solução, eles repõem uma quantidade equivalente de outros cátions, devido às suas elevadas capacidades de troca iônica. No caso dos argilominerais, o mecanismo regulador dessa troca de cátions é seletivo e baseado nas propriedades de sorção dessas partículas, que encontram-se carregadas de cargas negativas, representadas por SiOH^- , AlOH^{2-} e grupos de AlOH^- , que capturam cargas positivas para restabelecerem o equilíbrio. É neste processo que os metais em solução são aprisionados e liberados. A capacidade de troca de cátions observada nos argilominerais é decorrente da redução do tamanho de partícula e aumento da área superficial do mineral. A sequência esperada

para as trocas obedece à seguinte ordem: caulinita < clorita < illita < montmorilonita.^{7,8,19,20,24}

A matéria orgânica (MO) do solo é gerada a partir da decomposição dos resíduos de plantas e animais, sendo formada por diversos compostos de carbono em vários graus de alteração e interação com as outras fases do solo (mineral, solução e gasosa). Na maioria dos solos, o teor de MO varia de 0,5 a 5,0 % nos horizontes minerais superficiais. Apesar de representar um pequeno percentual da composição sólida do solo, possui alta capacidade de interagir com outros componentes, alterando assim suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Por sua alta reatividade característica, regula a disponibilidade de vários nutrientes para as plantas, afetando a fertilidade do solo; bem como a mobilidade, disponibilidade, volatilidade e biodegradabilidade de moléculas orgânicas ou inorgânicas adicionadas ao solo, podendo provocar a imobilização ou liberação de elementos potencialmente tóxicos.⁸

Os óxidos de ferro, alumínio e manganês apresentam sítios para quimiossorção tanto de cátions quanto de ânions. Porém, reações de oxirredução podem afetar diretamente a disponibilidade dos metais associados a estes óxidos, causando a solubilização destes e aumentando acentuadamente a mobilidade de íons metálicos.^{8,19,22,23}

Muitos processos químicos e físicos que acontecem nos sedimentos são semelhantes aos descritos para solos, porém há diferenças significativas. As propriedades semelhantes de sedimentos e solos são a capacidade de adsorção e troca de íons, porém a mobilidade de elementos traço em sedimentos é potencialmente maior. Os sedimentos estão mais intimamente envolvidos com a água e são lixiviados continuamente. Geralmente, são encontrados maiores conteúdos de matéria orgânica nos sedimentos, o que resulta em um efeito significativamente maior na retenção de metais por complexação.¹⁷

2.1.2 Elementos traço estudados

Neste trabalho foram estudados os elementos As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn, cujas principais características são abordadas a seguir.

2.1.2.1 Arsênio

O arsênio é comumente chamado de metalóide (significa “como um metal”), pois ele é um não-metal e apresenta propriedades de ambos, metais e não-metais, sendo também chamado de semi-metal. Pertence ao grupo 15 da tabela periódica.²⁵

O arsênio pode ser introduzido no meio ambiente por fontes naturais e antropogênicas. As principais fontes antropogênicas são: atividades mineradoras, de fabricação de vidro e de pesticidas, usos como conservante de madeira e de couro. As duas principais fontes naturais desse elemento no ambiente são devido a sua volatilização e as atividades vulcânicas, correspondendo a cerca de metade da liberação total deste metalóide. O arsênio é um dos elementos frequentemente associado a minérios, particularmente minérios de ouro, sendo o mais comum, a arsenopirita, que é o principal minério de arsênio.²⁶

A toxicidade do arsênio está relacionada à espécie química, sendo as espécies inorgânicas as mais tóxicas. É um elemento não-essencial e muito tóxico para os seres vivos, sofrendo bioacumulação ao longo da cadeia alimentar. A intoxicação por arsênio pode provocar graves lesões na pele, taquicardia, arritmia ventricular, hipotensão severa, disfunção miocárdica, náusea, vômitos, dor abdominal, hemorragia gastrointestinal, lesões hepáticas, falência renal, renites, asma, má-formação em fetos, fortes dores de cabeça, encefalopatia grave, convulsões e coma. Em nível celular, pode interferir na fosforilação oxidativa e competir com o fósforo nas reações metabólicas.^{17,26}

A mobilidade do arsênio em ambientes naturais é controlada principalmente por reações de adsorção nas superfícies dos óxidos de ferro e alumínio. Entretanto, a magnitude desse processo pode ser influenciada pelos conteúdos de matéria orgânica, em razão da alta reatividade de alguns compostos orgânicos com metais e superfícies. A matéria orgânica pode promover a dissolução redutiva dos óxidos de ferro e assim liberar arsênio.²⁶⁻²⁹

2.1.2.2 Cádmio

O cádmio é um metal de transição, localizado no grupo 12 da tabela periódica. Quanto às suas propriedades químicas e físicas é bastante semelhante ao zinco, por esta razão é muito comum encontrá-lo, em baixas concentrações, associado aos minerais de zinco.^{12,25}

É utilizado na fabricação de baterias Ni-Cd, em galvanoplastia, na produção de pigmentos, em semicondutores e na manufatura de PVC.¹²

O cádmio está associado a efeitos tóxicos nos organismos vivos, mesmo em concentrações pequenas. A principal causa da toxicidade pelo cádmio parece estar relacionada à sua combinação com grupos tiólicos (SH) de enzimas e proteínas, o que provoca desarranjos no metabolismo (OMS, 1998). Cerca de 50% da carga corporal de cádmio se deposita nos rins, 15% no fígado e 20% nos músculos. O rim é considerado “órgão crítico” e a intoxicação por cádmio levará primordialmente a lesão renal.⁷ A intoxicação aguda pode causar irritação das vias respiratórias, além de edema pulmonar, alterações renais e hepáticas, é carcinogênico, mutagênico e pode levar à morte.^{12,21}

O cádmio, geralmente, apresenta grande disponibilidade no ambiente. Porém, quando estiver adsorvido pela matéria orgânica, estará relativamente imóvel nos sedimentos.^{7,30}

2.1.2.3 Chumbo

O chumbo é um metal pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, sendo a galena, PbS, seu único mineral importante.²⁵

Sua utilização é vasta e abrange a fabricação de baterias, ligas metálicas, uso em munição, em cosméticos, proteção contra Raios-X, soldas, revestimento de cabos elétricos, construção civil, pigmentos, além de ter sido empregado durante muitos anos como aditivo na gasolina.²⁵

Não existem evidências de uma função essencial do chumbo no organismo humano. Apresenta elevado potencial tóxico e efeito cumulativo. As manifestações clínicas observadas geralmente são: tontura, irritabilidade, dores de cabeça, perda de memória, sede intensa, dores nos ossos e articulações, inflamação gastrointestinal, vômitos, hipertensão, danos aos rins, aborto,

diminuição da fertilidade e diarreia. O envenenamento crônico é chamado de saturnismo. A intoxicação por chumbo geralmente é de origem alimentar ou profissional podendo causar danos irreversíveis ao cérebro de crianças. O chumbo é carcinogênico e teratogênico.^{12,14, 25}

A mobilidade do chumbo nos solos pode ser influenciada pela complexação com a matéria orgânica e adsorção nos óxidos e minerais de argila, e das condições ambientais como temperatura, salinidade e pH, além do conteúdo de ácidos húmicos.⁷

O chumbo pode ser metilado por microorganismos nos sedimentos e o composto volátil resultante, o tetrametil de chumbo, $Pb(CH_3)_4$, é oxidado na coluna d'água ou vai para a atmosfera.⁷

2.1.2.4 Cobre

O cobre é um metal de transição, localizado no grupo 11 da tabela periódica. É utilizado em cunhagem de moedas, na produção de materiais condutores de eletricidade, em defensivos agrícolas e em ligas metálicas.²⁵

O cobre é um nutriente indispensável às plantas e aos seres humanos quando em baixas concentrações, mas adquire propriedades tóxicas em concentrações elevadas. O cobre é essencial para a utilização de ferro na formação de hemoglobina e na maturação de neutrófilos, sendo ainda constituinte de diversas metaloproteínas.^{7,21}

As intoxicações por cobre podem provocar tosse, fortes dores de cabeça, irritação na garganta, vômitos, inflamações na pele e hemorragia.²¹

No ambiente, o cobre é o menos móvel entre os metais de transição e a sua afinidade de adsorção decresce na ordem: óxido de Mn > matéria orgânica > óxido de Fe > argilominerais.⁷

Nas águas a concentração do cobre é baixa devido à adsorção de minerais de argila, óxidos de Fe e resíduos orgânicos.⁷

2.1.2.5 Cromo

O cromo é um metal de transição, localizado no grupo 6 da tabela periódica, sendo empregado na produção de ligas metálicas, corantes e

pinturas, na metalurgia e em curtumes.^{12,25} Apresenta estados de oxidação variando de zero a +6. Os estados de oxidação mais estáveis são Cr^{3+} e Cr^{6+} . A espécie trivalente é um micronutriente essencial para o metabolismo de carboidratos para os animais, sendo que tanto a deficiência quanto o excesso podem provocar disfunções fisiológicas. Devido ao alto poder de oxidação da espécie hexavalente, esta provoca danos à membrana de células das plantas e microorganismos, podendo causar a desativação de enzimas. Para os humanos a espécie Cr^{6+} é extremamente tóxica, apresenta efeito cumulativo, provocando desde lesões nos olhos, pele e mucosa até perfurações no septo nasal e câncer de pulmão.^{12,14,25,31}

A mobilidade do cromo está relacionada ao seu estado de oxidação. O cromo trivalente é uma espécie estável no solo. Entretanto, a presença de óxidos de manganês e matéria orgânica pode alterar a disponibilidade e a mobilidade deste elemento. Os óxidos de manganês podem favorecer a oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+} , enquanto que a matéria orgânica e/ou pH ácidos podem provocar a redução de Cr^{6+} a Cr^{3+} . A espécie Cr^{6+} apresenta alta mobilidade devido à sua maior solubilidade.^{19,31-33}

2.1.2.6 Ferro

O ferro é um metal de transição, localizado no grupo 8 da tabela periódica. É o metal de transição mais abundante da crosta terrestre, e, o quarto de todos os elementos. Está presente em um grande número de minerais, tais como, hematita, magnetita, limonita, siderita, pirita, ilmenita.^{12,25}

O ferro constitui uma importante matéria-prima para indústrias siderúrgicas, metalúrgicas e de mineração, é utilizado na produção de automóveis, de barcos e de estruturas para edifícios. Estas atividades contribuem para o incremento dos níveis de ferro em águas e sedimentos.²⁵

Em quantidades traço é um micronutriente essencial para a maioria dos organismos vivos, mas a ingestão em excesso pode provocar intoxicações. É constituinte de diversas metaloenzimas e apresenta funções imunológicas. A carência de ferro no organismo provoca anemia, fraqueza, fadiga e dores musculares. O excesso provoca diarreia, febre, dores abdominais, gastrite

hemorrágica, lesões no fígado, descalcificação dos ossos e pode ser fatal para crianças.¹²

Os equilíbrios de oxidação e redução geralmente controlam a mobilidade e a disponibilidade dos íons de ferro em solos e sedimentos. Essas reações são fortemente influenciadas pelo pH e pelo teor de matéria orgânica. Na maioria dos casos, observa-se baixa mobilidade de ferro porque em geral é parte da constituição mineralógica dos solos e sedimentos.^{8,19,20,24}

2.1.2.7 Manganês

O manganês é um metal de transição, localizado no grupo 7 da tabela periódica, sendo encontrado em vários minerais, tais como, pirolusita, birnessita e litioforita.

As principais fontes de manganês para o meio ambiente são: mineração, siderurgia, fabricação de ligas metálicas, baterias, tintas, vernizes, fogos de artifício e fertilizantes.^{12,25}

É um elemento essencial para o metabolismo dos seres vivos, mas apresenta efeitos tóxicos quando presente em elevadas concentrações, como, complicações renais, anorexia, alucinações, dificuldades de memorização, insônia e dores musculares, pode afetar o sistema nervoso e respiratório. É acumulado principalmente no fígado, rins e glândulas endócrinas.^{12,21}

Manganês normalmente é estável em solos e sedimentos, geralmente na forma de óxidos e hidróxidos insolúveis. A solubilidade de óxidos e hidróxidos de manganês é controlada pelo potencial redox e pelo pH dos solos.¹⁹

2.1.2.8 Mercúrio

O mercúrio é um metal de transição, localizado no grupo 12 da tabela periódica.

O mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos, principalmente ao enxofre, com quem forma o minério cinábrio (HgS). O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinábrio seguido de condensação. Outras fontes naturais de Hg para o ambiente são: erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio. O aporte antrópico ocorre

devido às indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, incineradores de lixo, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos e garimpagem.³⁴ Durante muitos anos, o mercúrio foi utilizado por garimpeiros para extração de ouro, devido à sua capacidade de formar amálgamas. Embora esta prática esteja em declínio, principalmente por ações de órgãos ambientais fiscalizadores, dentre as fontes antrópicas de liberação de mercúrio para o meio ambiente, estima-se que os garimpos de ouro ainda representam cerca de 70% desta liberação no Brasil.³⁵

Todos os compostos mercuriais apresentam elevados índices de toxicidade para os seres vivos, sendo que as espécies organomercuriais são as mais tóxicas, o que é explicado por sua maior absorção e menor excreção.³⁶

A intoxicação por mercúrio é denominada hidrargirismo, caracterizada por dentes moles com inflamação, sangramento na gengiva, insônia, falhas de memória e fraqueza muscular. As intoxicações mais leves podem provocar anemia, anorexia, depressão, dermatite, fadiga, dores de cabeça, hipertensão, insônia, irritabilidade, tremores, fraqueza, problemas de audição e visão. Intoxicações severas podem provocar distúrbios neurológicos graves, inclusive paralisia cerebral, podendo gerar lesões que levem à vida vegetativa ou mesmo à morte.^{12,34,35, 37}

Em solos e sedimentos, a forma Hg (II) é a mais comumente encontrada. Quando associado ao enxofre, na forma de HgS torna-se um composto insolúvel e pouco móvel. A mobilidade do mercúrio neste compartimento é influenciada pelos conteúdos de matéria orgânica e pelos óxidos de ferro.^{19,36}

2.1.2.9 Níquel

O níquel é um metal de transição, localizado no grupo 10 da tabela periódica. É utilizado em galvanoplastia, na produção de aço inoxidável, baterias recarregáveis, cunhagem de moedas, revestimentos metálicos, superligas e fundição.^{12,25}

O níquel é um micronutriente essencial para plantas, mas apresenta toxicidade em elevadas concentrações para os seres humanos. Os sais de níquel exercem sua ação tóxica principalmente por irritação gastrointestinal. Os

principais efeitos nocivos da exposição ao níquel são: alergia, rinite e sinusite, prejudica a capacidade reprodutiva e tem sido apontado como carcinogênico.

A mobilidade do níquel é influenciada pelo pH, pelas concentrações de óxidos de ferro e manganês, e pelos ácidos húmicos. Em pH menor que 6, há aumento da solubilização de níquel. É comum encontrar este elemento associado à matéria orgânica.¹⁹

2.1.2.10 Zinco

O zinco é um metal de transição, localizado no grupo 12 da tabela periódica. É utilizado em várias ligas, em baterias, em peças de automóveis, em galvanoplastias, pigmentos para pinturas, também é usado na indústria da borracha e na produção de desodorantes (cloreto de zinco).^{12,14,25}

O zinco é também um micronutriente essencial que presente em concentrações elevadas apresenta efeitos nocivos à saúde. Existem mais de 200 metaloenzimas que utilizam o zinco como cofator, e sua deficiência pode gerar diversos efeitos, como falhas no crescimento, retardo na maturidade sexual, que é acompanhada de desnutrição calórico-protéica, dermatites, cegueira noturna, atrofia testicular, impotência, retardo na cicatrização de ferimentos, doença renal crônica e anemia hemolítica. Uma alta ingestão de zinco pode interferir na absorção de cobre, que também é um metal essencial. A intoxicação por zinco pode provocar vômitos, diarreia, cólicas e nefrite.^{7,12,15,21}

O zinco é um elemento de média mobilidade em solos e sedimentos. Em condições oxidantes e em pH ácido, é um dos metais traço mais solúveis e móveis, apresentando efeitos extremamente tóxicos para plantas. A mobilidade do zinco é fortemente influenciada pelo pH e pela presença de matéria orgânica.^{19,30}

2.1.3 Determinação de elementos traço em sedimentos

Diferentes técnicas têm sido utilizadas para a determinação de metais e metalóides nas mais diversas matrizes. Destacam-se a espectrometria de

absorção atômica com chama (FAAS), a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) ou espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS), a espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CV AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e a espectrometria de massas com plasma induzido (ICP MS).^{38,39}

2.1.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica com chama

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras, tais como amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas, permitindo determinar em torno de 70 elementos na faixa de 1 a 10 ppm com boa precisão. A técnica baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Átomos no estado fundamental são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um estado excitado. Uma espécie atômica, neutra e no estado fundamental é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente, desta forma, a quantificação obedece aos princípios da Lei de Lambert-Beer.^{38,40}

Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos. A única função da chama é converter o aerossol da amostra em vapor atômico, que pode então absorver a luz proveniente de uma fonte primária. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução. Uma vez que os átomos absorvem luz de comprimentos de onda muito específicos, torna-se necessária a utilização de fontes que produzam um espectro de emissão composto por linhas estreitas do elemento de interesse e que não

emitam radiação de fundo ou outras linhas estranhas. Essas fontes de radiação, de alta intensidade, conferem alta especificidade à técnica de absorção atômica, fazendo-a praticamente livre de interferências. As principais fontes usadas em absorção atômica são a lâmpada de cátodo oco (LCO) e a lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL).^{39,40}

As medidas de absorção atômica são influenciadas por certas variáveis analíticas tais como: as velocidades de fluxo dos gases combustível e oxidante e a velocidade da introdução da amostra na chama. Uma velocidade baixa induz uma população atômica reduzida, enquanto uma velocidade elevada implica num uso excessivo de energia da chama no processo de evaporação, que prejudica a formação de átomos isolados. A espectrometria está sujeita às interferências químicas, de ionização e de matriz.⁴⁰

2.1.3.2 Geração de hidretos

A geração de hidretos tem como princípio básico a propriedade que alguns elementos possuem de formar hidretos voláteis à temperatura ambiente, após reação com a espécie hidrogênio nascente. Oferece uma alternativa simples e sensível para a determinação destes elementos, que são: As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, In, Tl e Hg. Esta técnica apresenta grande sensibilidade, permite melhorar os limites de detecção por um fator de 10 a 100 vezes comparado ao desempenho de sistemas tradicionais de nebulização. É muito mais seletiva e sensível devido à separação do analito de sua matriz e à alta eficiência de transporte do mesmo para o detector, gerando limites de detecção baixos e a eficiente remoção do analito da solução da amostra, reduzindo as interferências espectrais. É especialmente útil por ter a capacidade de fazer determinações em baixos níveis de concentração, de modo a conseguir atender a legislação para estes elementos que é bastante rígida, visto que várias dessas espécies são altamente tóxicas. Podem ser analisados diversos tipos de matrizes, desde que recebam o preparo adequado. Sob este aspecto, a espectrometria de absorção atômica e geração de hidretos aliada aos sistemas de análise por injeção em fluxo é uma proposta para a automatização das etapas analíticas, além de ter um menor custo. Pode ser acoplada a várias técnicas de detecção.^{41,42}

A solução contendo o analito reage com uma solução de um reagente redutor, sendo o borohidreto de sódio (NaBH_4) o mais utilizado, liberando hidretos voláteis. Estes hidretos são carregados por um gás inerte (Ar ou N_2) até o sistema de atomização/detecção. A decomposição do hidreto ocorre, levando à formação de átomos do analito, gerando um sinal proporcional à concentração do analito. Quando os elementos são separados da solução na forma de gás, pouco ou nenhum líquido é carregado, nesse ponto a fase líquida é separada da fase gasosa. A fase líquida é então drenada enquanto que a fase gasosa (hidretos formados) é transportada até o sistema de atomização/detecção, onde são decompostos.⁴¹

O estado de oxidação do analito também influi no sinal, em alguns casos torna-se necessário converter todo o analito em uma única espécie. Esta técnica sofre poucas interferências, que podem ser facilmente contornadas. O fluxo de NaBH_4 pode interferir no perfil do sinal, uma solução mais concentrada pode favorecer a formação do hidreto. Não são usuais interferências químicas, mas quando ocorrem, podem ser evitadas pelo aumento da concentração ácida ou pelo uso de agentes sequestrantes adequados. Os elementos formadores de hidreto podem interferir mutuamente, embora rara, esta interferência pode ser contornada pelo uso de agentes complexantes.⁴¹

2.2 Procedimentos de extração para preparo de amostras de sedimentos

Para avaliação do risco de contaminação das águas por metais liberados a partir dos sedimentos, são empregados os procedimentos de extração sequencial, que consistem em adições consecutivas de reagentes de força crescente, com a intenção de solubilizar diferentes frações mineralógicas deste compartimento e de simular variações ambientais naturais a que ele pode estar sujeito.

2.2.1 Extração sequencial

Os procedimentos de extração sequencial foram introduzidos no fim da década de 1970 e despertaram interesse crescente e significativo, como pode ser visto na Figura 3.

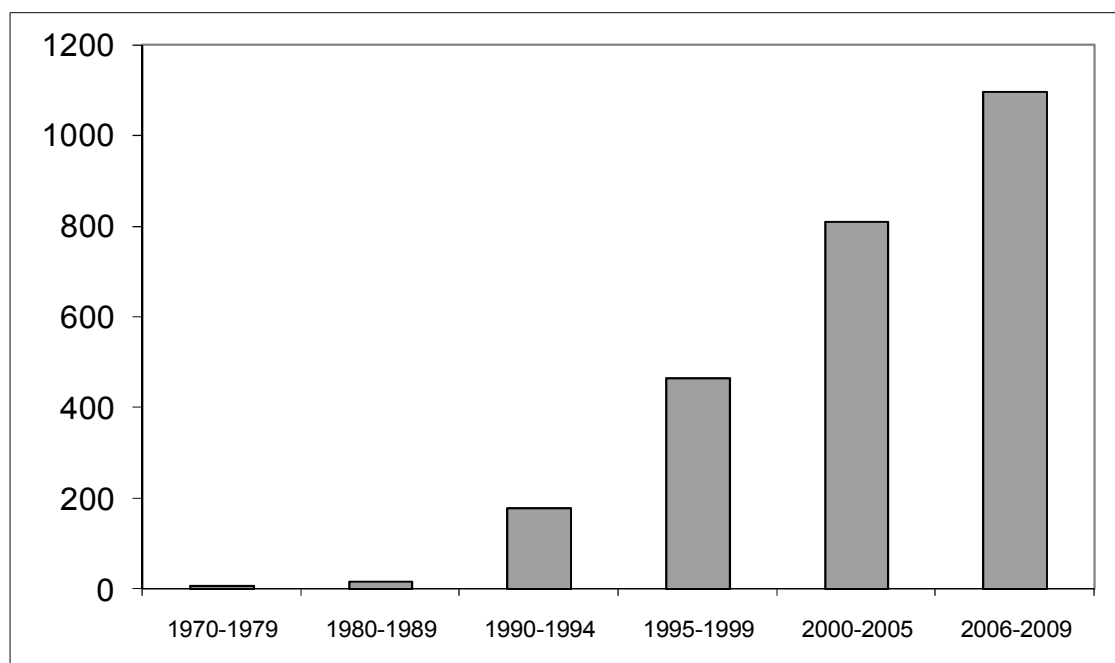


Figura 3. Crescimento de publicações empregando extração sequencial de metais traço. (Fonte: ISI Web of Science; parâmetros: 'sequential extraction' AND 'metal*').

As extrações sequenciais foram inicialmente desenvolvidas para obtenção de informações de potenciais impactos dos metais armazenados nos sedimentos sobre a qualidade das águas. Entretanto, a seguir, a aplicação destes procedimentos foi estendida aos solos, e a partir da década de 1990 a diversos outros tipos de matrizes.⁴³

As amostras são submetidas a uma série de extrações contínuas com reagentes de força crescente. Cada extrator atua modificando as propriedades que influenciam as interações do metal com a fase sólida, promovendo a sua solubilização.²² O número de etapas, a escolha do reagente específico e a ordem de utilização dependem das características físicas da amostra e do tipo de informação que se deseja obter. A seleção do extrator ideal deve basear-se na natureza e forma química do elemento que se quer extrair, no tipo de matriz e nas técnicas analíticas a serem utilizadas.⁴⁴ No caso de sedimentos e solos, esse extrator deve extrair totalmente ou parcialmente o elemento disponível para as plantas, responder seletivamente para cada fração que se refere a cada conjunto de possíveis mudanças ambientais a que estão sujeitos e apresentar razoável precisão.²¹ Para que os resultados de extração em cada etapa se aproximem da realidade, alguns fatores devem ser cuidadosamente

avaliados: a escolha do extrator para cada fração, a relação massa de amostra/volume de extrator, tempo de contato amostra/extrator, intensidade e temperatura de agitação e principalmente a ordem dos extratores, além destes, a estocagem e secagem das amostras são também etapas críticas e requerem cuidados para evitar perdas e ou contaminação.²²

Tessier et al.⁴⁵ desenvolveram um procedimento sequencial com cinco etapas para fracionar os metais Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Ni e Zn em amostras de sedimentos de rios. Os reagentes em ordem de utilização são: F1 = MgCl_2 1,0 mol.L⁻¹, pH 7,0, agitação por 1 h à temperatura ambiente (metais trocáveis); F2 = CH_3COONa 1,0 mol.L⁻¹ ajustado para pH 5,0 com CH_3COOH , agitação por 5 h à temperatura ambiente (metais ligados a carbonatos); F3 = $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,04 mol.L⁻¹ em CH_3COOH 25% v/v a 96 °C, 6 h (metais ligados aos óxidos de manganês e ferro); F4 = HNO_3 0,02 mol.L⁻¹, pH 2,0, e H_2O_2 30% v/v, a 85 °C, 5 h; seguido por $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,2 mol.L⁻¹ em HNO_3 20% v/v (metais ligados a matéria orgânica e sulfetos); F5 = HClO_4 :HF na proporção 5:1 (fração residual). Nas duas primeiras etapas, são liberados os metais mais solúveis, logo, os mais disponíveis. As etapas 3 e 4 representam os metais de baixa solubilidade, e a última etapa, a fração residual, apresenta os metais de menor mobilidade. Os reagentes foram selecionados com base na habilidade de remoção específica dos metais em cada fase mineralógica do sedimento.

Stead-Dexter e Ward⁴⁶ avaliaram a mobilidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos de lagos da Inglaterra empregando um procedimento de extração sequencial em cinco etapas: F1 = $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05 mol.L⁻¹, agitação por 1 h à temperatura ambiente (fração trocável); F2 = CH_3COOH 0,17 mol.L⁻¹, agitação por 5 h à temperatura ambiente (ligados a carbonatos); F3 = $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ em CH_3COOH 25% v/v a 96 °C, 5 h (fração redutível); F4 = HNO_3 0,02 mol.L⁻¹, pH 2,0, e H_2O_2 30% v/v, a 85 °C, 5 h; seguido por H_2O_2 por 3 h, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 3,2 mol.L⁻¹ em HNO_3 20% v/v, agitação por 30 min (fração oxidável); F5 = HNO_3 :HF 1:1 (fração residual).

Egreja Filho²² desenvolveu uma marcha de extração sequencial de oito etapas: F1 = KNO_3 1,0 mol.L⁻¹, agitação à temperatura ambiente por 30 min (fração solúvel e trocável); F2 = NaH_2PO_4 0,25 mol.L⁻¹, agitação à temperatura ambiente por 45 min (fração de metais adsorvidos fracamente em caulinita e óxidos de Al e Fe); F3 = duas extrações com NaClO 0,7 mol.L⁻¹, pH 8,5,

agitação por 20 min a 80 °C, extração com EDTA 0,01 mol.L⁻¹ com agitação a frio por 5 min (fração orgânica); F4 = NaH₂PO₄ 0,167 mol.L⁻¹ / NaF 0,03 mol.L⁻¹ / EDTA 0,0083 mol.L⁻¹, pH 3,65, agitação por 30 min a 70 °C (fração de metais adsorvidos fortemente em óxidos de Al e Fe); F5 = NH₂OH.HCl 0,4 mol.L⁻¹ / HCl 0,25 mol.L⁻¹, agitação por 20 min a 50 °C (fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de Fe amorfos); F6 = NaOH 1,0 mol.L⁻¹ / NaF 0,05 mol.L⁻¹ / EDTA 0,025 mol.L⁻¹, agitação por 20 min a 80 °C (fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de Al); F7 = HCl 4,2 mol.L⁻¹ / ácido ascórbico 0,0375 mol.L⁻¹ / citrato de sódio 0,03 mol.L⁻¹, agitação por 30 min a 70 °C (fração de metais ocluídos ou adsorvidos muito fortemente nos óxidos de Fe cristalinos); F8 = HNO₃ / HCl / HF, digestão em microondas (fração residual). Os estudos foram conduzidos empregando-se componentes-modelo, que correspondem a fases puras de todos os constituintes da parte sólida do solo. Cada componente-modelo foi incubado com soluções de sais dos metais estudados (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) por uma semana. Esta metodologia foi desenvolvida para contemplar solos altamente intemperizados, os quais estão largamente distribuídos em regiões de climas tropical e subtropical.

Com o crescimento da popularidade dos procedimentos sequenciais, surgiu também uma enorme variação nas metodologias empregadas, com diferentes números de etapas, reagentes e condições de extração, dificultando a comparação entre os resultados de diferentes autores. Assim, com o objetivo de desenvolver um procedimento sequencial padronizado, em 1992, a comissão europeia de materiais e métodos de referência, BCR (do francês, *Bureau Communautaire de Référence*, recentemente nomeada *Standards, Measurements and Testing Programme*) realizou estudos interlaboratoriais e desenvolveu um protocolo de extração sequencial para sedimentos em três etapas.^{43,44}

O método de extração sequencial BCR consiste na utilização de: CH₃COOH 0,11 mol.L⁻¹, agitação por 16 h à temperatura ambiente (fração trocável ou solúvel em ácido), NH₂OH.HCl 0,1 mol.L⁻¹, pH 2, agitação por 16 h à temperatura ambiente (fração redutível), H₂O₂ 30 % m/m, agitação por 1 h à temperatura ambiente + 1 h a 85 °C H₂O₂ 30 % m/m, agitação por 1 h a 85 °C, CH₃COONH₄ 1 mol.L⁻¹, agitação por 16 h à temperatura ambiente (fração oxidável).⁴⁷ Posteriormente, foi acrescentada uma etapa empregando água

régia para extração dos metais presentes na fração residual, segundo o protocolo ISO 11466 (2000). Assim, espera-se que a soma das frações seja correspondente aos resultados da concentração total.^{48,49}

Marin et al.⁵⁰ submeteram uma amostra de material de referência de sedimento marinho (SRM 1646a) ao esquema de extração sequencial proposto pelo BCR para determinação de 12 elementos (Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ni, Pb, Sc, Sn, Th, U e Zn) empregando ICP MS para a determinação. A soma das etapas foi comparada aos resultados obtidos com a digestão total. Os autores concluíram que o procedimento é suficientemente repetível e reproduzível para estudos de fracionamento de metais. Porém, ressaltaram que deve ser mantida a razão massa de amostra/volume de solução extratora e também, que as curvas de calibração devem ser construídas considerando-se o ajuste de matriz. Para o ICP MS, o uso de padrão interno é indispensável.

Embora, esteja disponível na literatura um grande número de procedimentos de extração sequencial, os procedimentos desenvolvidos por Tessier e o BCR são os mais utilizados.

Filgueiras et al.⁶ avaliaram a distribuição e a mobilidade de Cd, Cr, Cu, Ni e Pb em amostras de sedimentos superficiais do Rio Louro, Galícia, Espanha, empregando o esquema BCR. Embora os resultados de concentração total apontassem teores superiores aos valores aceitáveis segundo o guia da EPA - Agência de Proteção Ambiental (do inglês, *Environmental Protection Agency*), na maioria dos pontos avaliados, os metais foram encontrados principalmente nas frações residuais. Com a utilização de ferramentas quimiométricas para interpretação dos dados de cada etapa do BCR, os autores conseguiram relacionar os pontos onde a contaminação era resultante de fontes antrópicas.

Pereira et al.⁵¹ aplicou o esquema BCR para amostras de sedimentos do Alto da Bacia do Rio das Velhas para avaliação dos elementos As, Co, Cr, Cu, Ni e Zn. Com os estudos de fracionamento, verificou-se que o fator de mobilidade sugeria uma menor mobilidade para As e Cr e uma maior mobilidade para Co, e também que, embora os dados de extração pseudo-totais indicassem pontos mais impactados, em geral, estes elementos encontravam-se nas frações residuais.

As extrações sequenciais têm sido largamente investigadas e diversos autores alertam para limitações no uso destes procedimentos. Devido ao

número de etapas, as principais desvantagens destes métodos referem-se ao longo tempo de execução e às possibilidades de contaminação e perdas durante o processo. Os principais problemas analíticos que podem implicar em medidas inexatas são a readsorção e redistribuição do analito entre as fases durante o procedimento, a extração incompleta, a precipitação de novos compostos e a perda por volatilização do analito durante o processo de extração. Apesar das fragilidades destacadas acima, os procedimentos de extração sequencial representam uma importante ferramenta para informações sobre o potencial de mobilização, disponibilidade, toxicidade e sobre o comportamento de poluentes no meio ambiente. As pesquisas envolvendo estes procedimentos continuam em expansão tanto com relação à aplicação em diferentes matrizes quanto a diferentes compostos. É crescente o número de trabalhos que tentam minimizar os efeitos de seus inconvenientes, e principalmente, buscam a otimização do tempo necessário para a sua execução. Deve-se considerar que todos os esquemas de extração sequencial e todos os reagentes utilizados têm vantagens e desvantagens para uso geral. A escolha do procedimento deve basear-se no objetivo e na natureza da amostra.^{43,44,52}

2.2.2 Extração parcial

Muitos procedimentos de extração sequencial são bem relatados na literatura, mas apresentam inconvenientes, tais como, o tempo de análise e erros causados por perdas e contaminação durante as várias etapas de extração. Buscando-se minimizar as limitações do procedimento sequencial, os métodos de extração parcial são empregados como uma alternativa, pois são realizados em uma única etapa de forma mais simples, rápida e com baixo custo. As extrações parciais têm a finalidade de avaliar a disponibilidade ambiental de metais e apresentam algumas vantagens em relação aos métodos sequenciais, como um menor grau de contaminação, pois requerem menor manipulação da amostra, além da utilização de um único reagente; diminuição da possibilidade de readsorção; realização em uma única etapa, reduzindo os erros aditivos, ou seja, os erros não são repassados para etapas seguintes como ocorre na sequencial. A tentativa de reduzir o tempo de análise

e o uso de reagentes corrobora com os princípios da química limpa, visto que podem gerar menor quantidade de resíduos e possibilitar informações confiáveis sobre a qualidade hídrica de forma mais rápida.⁵³⁻⁵⁶

Arain et al.⁵⁷ compararam o procedimento sequencial BCR modificado com a soma das etapas realizadas independentemente, empregando as mesmas condições de velocidade, temperatura e tempo de agitação conforme o protocolo. Os autores realizaram as etapas independentes empregando banho de ultrassom e microondas e em todas as etapas foram utilizados os reagentes conforme descrito no BCR original, cujos resultados também foram comparados com o procedimento sequencial modificado. A duração do método sequencial BCR original é superior a 50 h, quando as etapas foram executadas independente e simultaneamente, este tempo foi reduzido a menos de 20 h. Ao utilizar energia ultrassônica, cada etapa teve duração entre 15 e 30 min com as três etapas sendo reduzidas a 55 min de duração. As três etapas na extração assistida por microondas foram realizadas em apenas 5 min. As quatro diferentes metodologias foram otimizadas empregando-se material de referência certificado BCR 701, e os resultados obtidos para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram concordantes com os valores certificados. Os autores destacaram que a realização das etapas de forma independente foi melhor, pois reduziu os riscos de contaminação, de readsorção e de perdas, além de tornar o procedimento mais rápido e favorecer sua utilização em análises de rotina.

Vários estudos reportam resultados de procedimentos em etapa única com boa correlação com procedimentos sequenciais.⁵³⁻⁶² Entre os extratores mais utilizados, estão ácidos diluídos e agentes quelantes. Um dos extratores mais utilizados em procedimentos de fase única é o ácido clorídrico^{18,53-56,58-61}, as variações entre os procedimentos geralmente referem-se a concentração, tempo de contato e tipo de energia empregada. Rao et al.⁵³ cita em seu trabalho de revisão, diversos autores empregando EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) e DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) como solução extratora. A utilização de ultrassom^{18,53,57,62} e de microondas^{53,57,62} para redução do tempo de contato entre amostra e extrator são estratégias frequentemente adotadas.

Snape e colaboradores⁵⁸ estudaram a aplicação de HCl 1,0 mol.L⁻¹ sob agitação, em diferentes tempos de extração, desde 15 min até 24 h, em dois

materiais de referência certificados (MESS-2 e PACS-2). O tempo de extração otimizado foi de 4 h, e, então, o procedimento foi aplicado a 88 amostras de sedimento marinho da Antártica para avaliação da disponibilidade ambiental de 12 elementos (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn).

Larner e colaboradores⁵⁴ compararam o esquema BCR com um procedimento de extração parcial, empregando ácido clorídrico e agitação (HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, 4 h) para a determinação de 12 elementos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn) em um material de referência certificado de solo (NIST 2711 Montana Soil), alcançando para 8 elementos (As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Sb), valores entre 70% e 111% de recuperação comparados à soma das três etapas iniciais do BCR. Em trabalho posterior⁵³, os autores aplicaram esta metodologia para Sn e os elementos acima citados, em amostras de sedimento da Antártica e afirmaram que o procedimento parcial aplicado e o BCR fornecem informações suficientes sobre a disponibilidade ambiental dos elementos estudados, sendo que o primeiro apresenta a vantagem de ser bem mais simples e rápido.

Canepari e colaboradores⁶² submeteram os materiais certificados BCR 601 e BCR 701 aos procedimentos sequencial BCR e parcial com CH_3COOH $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ empregando ultrassom e microondas para determinação de 12 elementos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn). As extrações utilizando ultrassom foram testadas no intervalo entre 15 e 60 min, sendo que em 30 min, as recuperações para todos os elementos foram adequadas. As extrações utilizando microondas foram avaliadas no intervalo entre 5 e 120 min, sendo as condições ótimas atingidas com 60 min e 70 W de potência. Ambos os procedimentos apresentaram alta eficiência e baixos desvios.

Silva¹³ comparou a eficiência de procedimentos de extração parcial de Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimentos estuarinos empregando agitação mecânica convencional, sonicação e centrifugação utilizando diferentes soluções extratoras (HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, CH_3COOH $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$, CH_3COOH $0,43 \text{ mol.L}^{-1}$ e EDTA $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). A autora utilizou amostra de material de referência (SETS-1) para realização de seus estudos.

O desenvolvimento de procedimentos de fase única mostra-se como uma alternativa muito promissora e atrativa para atender às necessidades de respostas aos riscos ambientais de contaminações por elementos traço. São

metodologias mais rápidas e mais simples de executar, além de aumentar consideravelmente a frequência analítica quando comparadas aos procedimentos sequenciais.^{52,55}

2.3 Aspectos legais

A legislação brasileira para limites de elementos traço nos sedimentos é ainda incipiente. Não há legislação nacional que disponha a respeito da qualidade dos sedimentos enquanto estes ainda compõem o ambiente natural, exceto a legislação que disciplina a dragagem e disposição dos sedimentos dragados, a Resolução nº 344/04 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Atualmente, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) recomenda a utilização da Resolução 344/2004 do CONAMA como parâmetro de avaliação da qualidade dos sedimentos, a qual estabelece limites para alguns metais e compostos orgânicos. Esta legislação está baseada nos valores-guia de qualidade de sedimentos (VGQS) instituídos pelo CCME (do inglês, *Canadian Council of Minister of the Environment* – Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente), que são seguidos pela EPA (do inglês, *Environmental Protection Agency* – Agência de proteção ambiental dos EUA).

Encontram-se disponíveis diferentes VGQS internacionais que são valores numéricos de concentração de contaminantes individuais inorgânicos (metais e metalóides) e orgânicos (um amplo número de diferentes compostos). Estes valores foram estatisticamente definidos com base em associações de concentração química desses contaminantes nos sedimentos a resultados de testes de toxicidade ou bioensaios (toxicidade aguda e crônica) realizados com diferentes organismos-teste. Em escala internacional, os VGQS do tipo TEL/PEL são os mais utilizados, especialmente os valores publicados pelo CCME. Os guias do tipo TEL/PEL são valores numéricos embasados em bancos de dados de concentrações individuais de contaminantes inorgânicos e orgânicos, a partir dos quais, são estabelecidas relações de causa (concentração de contaminantes) e efeito (resposta biológica de organismos bentônicos).⁶⁴ O índice TEL (do inglês, *Threshold Effects Level*) do CCME corresponde ao nível 1 do CONAMA e significa o valor abaixo do qual não são observados danos à biota. O índice PEL (do inglês, *Probable Effects Level*)

corresponde ao nível 2 do CONAMA e significa o valor acima do qual são observados efeitos prejudiciais à biota. No caso de serem observadas concentrações entre os níveis 1 e 2, efeitos adversos são ocasionais.

A Tabela 1 apresenta os valores estabelecidos para os elementos estudados neste trabalho para sedimentos de água doce.

Tabela 1. Limites estabelecidos para alguns elementos em sedimentos de água doce pelo CONAMA e pelo CCME.

Elemento	CONAMA		CCME	
	Nível 1 (mg.kg ⁻¹)	Nível 2 (mg.kg ⁻¹)	TEL (mg.kg ⁻¹)	PEL (mg.kg ⁻¹)
As	5,9	17	5,9	17
Cd	0,6	3,5	0,6	3,5
Cr	37,3	90	37,3	90
Cu	35,7	197	35,7	197
Hg	0,17	0,486	0,17	0,486
Ni	18	35,9	18	35,9
Pb	35	91,3	35	91,3
Zn	123	315	123	315

Os valores apresentados na tabela acima foram utilizados como valores de comparação para os resultados obtidos.

3 – OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Determinar As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos da bacia do Rio São Francisco em seu alto e médio curso, no Estado de Minas Gerais, empregando a espectrometria de absorção atômica.

Objetivos Específicos:

- Determinar as concentrações de As e Hg por HG AAS após extração com água régia.
- Determinar as concentrações de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por FAAS após extração com água régia.
- Empregar o esquema de extração sequencial BCR para avaliar a disponibilidade e mobilidade dos metais em estudo no sistema aquático da região.
- Avaliar a eficácia de procedimentos de extração parcial, comparando-os com os resultados encontrados pelo método BCR, com a finalidade de reduzir o número de etapas e o tempo de preparo.
- Analisar amostras de sedimentos com teores elevados de Hg por termodesorção acoplada à espectrometria de absorção atômica com chama (TD AAS) para especificação deste metal.
- Avaliar o impacto ambiental causado pelos elementos estudados nos diferentes pontos da bacia do Rio São Francisco.
- Utilizar ferramentas quimiométricas para buscar correlações entre os dados obtidos, fontes de contaminação e efeitos de alterações ambientais.

4 – PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Amostras

O “Projeto Águas de Minas” implantado em 1997 pela FEAM (Fundação Estadual do Meio Ambiente), coordenado pelo IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas) tem contribuído enormemente com informações sobre a qualidade dos recursos hídricos no estado de Minas Gerais. Os resultados obtidos com este projeto estimularam a criação de uma rede de pesquisa mais abrangente com a finalidade de avaliar a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água, sedimento e peixes da Bacia do Rio São Francisco (MG) (Edital MCT/CNPq/MMA/MMI/CT-Hidro – nº 035/2006 - Rede de Pesquisa, Desenvolvimento Tecnológico e Extensão em apoio ao Programa de Revitalização da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco: Estudo Biogeoquímico para a Bacia do Rio São Francisco) contando com integrantes da UFMG, CETEC e IGAM. A escolha dos pontos para coleta de sedimentos foi definida com base nos resultados, com relação à presença de metais em água, encontrados pelo Projeto Águas de Minas e o impacto ambiental predominante no entorno da estação de amostragem.

Foram coletadas amostras em 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco, assim distribuídos: 7 na sub-bacia Rio Paraopeba (BP 029, BP 036, BP 068, BP 070, BP 079, BP 084, BP 086), 3 na sub-bacia Rio das Velhas (BV 142, BV 149, BV 156), 1 na sub-bacia Rio Verde Grande (VG 005), 12 na sub-bacia Rio Paracatu (PT 007, PTE 003, PTE 005, PTE 007, PTE 013, PTE 015, PTE 023, PTE 025, PTE 027, PTE 029, PTE 031, PTE 033), 1 no Rio Abaeté (SF 017) e 4 no Rio São Francisco – sendo 1 no trecho do Alto SF (SF 015) e 3 no trecho do Médio SF (SF 019, SF 027, SF 033). Foram realizadas três campanhas de amostragem compreendidas entre 04/09/2007 e 20/11/2008. A Tabela 2 apresenta um resumo da localização das áreas amostradas e atividades relacionadas. Encontra-se disponível no anexo 1, mapas das sub-bacias para melhor visualização dos pontos.

Tabela 2. Descrição dos pontos de amostragem e principais fontes emissoras de poluição para a região.

Sub-bacias	Código	Descrição da estação de amostragem	Latitude	Longitude	Principais Fontes antrópicas
Paracatu	PT007	Rio Preto a jusante do município de Unai.	-16° 32' 00"	-46° 43' 10"	Agricultura, Extração de pedras preciosas, areia, argila e calcário, Esgoto doméstico, Mineração de ouro e garimpos clandestinos, Produção e despejo de efluentes de atividades mineradoras
	PTE003	Rio Santa Catarina a montante do município de Vazante.	-18° 04' 45"	-46° 54' 59"	
	PTE005	Rio Santa Catarina a jusante do Ribeirão São Pedro.	-17° 55' 15"	-46° 45' 04"	
	PTE007	Rio Paracatu a montante da confluência do Rio Santa Catarina.	-17° 46' 43"	-46° 36' 58"	
	PTE013	Ribeirão Escurinho após a confluência com o Ribeirão Jambreiro.	-17° 28' 38"	-46° 47' 57"	
	PTE015	Rio Escuro próximo a sua confluência com o Rio Paracatu.	-17° 31' 04"	-46° 35' 19"	
	PTE023	Córrego Rico a Jusante do município de Paracatu.	-17° 14' 24"	-46° 52' 00"	
	PTE025	Ribeirão São Pedro a montante da confluência com o Ribeirão Santa Rita.	-17° 02' 17"	-46° 48' 54"	
	PTE027	Rio Preto a montante do município de Unai.	-16° 20' 05"	-46° 55' 27"	
	PTE029	Ribeirão São Pedro a jusante do Ribeirão Santa Rita.	-17° 07' 13"	-46° 46' 00"	
	PTE031	Ribeirão Entre Ribeiros próximo a sua foz no Rio Paracatu.	-16° 54' 50"	-46° 23' 26"	
	PTE033	Rio Paracatu a montante do Ribeirão Entre Ribeiros.	-17° 01' 31"	-46° 14' 23"	
	Paraopeba	BP029	Rio Paraopeba na cidade de Belo Vale.	-20° 24' 50"	
BP036		Rio Paraopeba na localidade de Melo Franco.	-20° 12' 00"	-44° 07' 23"	
BP068		Rio Paraopeba no local denominado Fecho do Funil.	-20° 05' 34"	-44° 12' 38"	
BP070		Rio Paraopeba a jusante da foz do Ribeirão Sarzedo.	-20° 02' 21"	-44° 15' 17"	
BP079		Rio Paraopeba a montante da foz do Rio Pequeri.	-20° 36' 13"	-43° 54' 36"	
BP084		Rio Maranhão na localidade de Gagé.	-20° 35' 34"	-43° 48' 01"	
BP086	Rio Sarzedo próximo de sua foz no Rio Paraopeba.	-20° 03' 04"	-44° 13' 21"		

Continuação Tabela 2. Descrição dos pontos de amostragem e principais fontes emissoras de poluição para a região.

Sub-bacias	Código	Descrição da estação de amostragem	Latitude	Longitude	Principais Fontes antrópicas
São Francisco Norte	SF019	Rio São Francisco a montante da confluência com o Rio das Velhas.	-17° 18' 24"	-44° 56' 24"	Agricultura, Pecuária, Suinocultura,
	SF027	Rio São Francisco a jusante da cidade de São Francisco.	-15° 57' 32"	-44° 52' 07"	Atividades metalúrgicas, Extração de calcário e minérios de manganês, Indústrias alimentícias, Esgoto doméstico,
	SF033	Rio São Francisco a jusante da cidade de Manga.	-14° 45' 16"	-43° 56' 26"	Produção e despejo de efluentes de atividades mineradoras
São Francisco Sul	SF015	Rio São Francisco a jusante reservatório de Três Marias.	-18° 09' 15"	-45° 13' 32"	
	SF017	Rio Abaeté a montante da confluência com o Rio São Francisco.	-18° 06' 35"	-45° 27' 46"	
Velhas	BV142	Rio das Velhas a jusante do Ribeirão Santo Antonio.	-18° 40' 19"	-44° 11' 30"	Agricultura, Avicultura, Pecuária, Suinocultura,
	BV149	Rio das Velhas a montante da sua foz no Rio São Francisco.	-17° 12' 23"	-44° 48' 47"	Esgoto Doméstico e expansão urbana, Efluentes Industriais
	BV156	Rio das Velhas a jusante do Rio Jaboticatubas.	-19° 16' 33"	-44° 00' 25"	
Verde Grande	VG005	Rio Verde Grande a jusante da cidade de Jalba.	-15° 20' 51"	-43° 40' 48"	Indústrias alimentícias, metalúrgicas e têxteis, Esgoto Doméstico

A coleta das amostras foi realizada com a colaboração do CETEC (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais) e do IGAM, responsável pela rede de monitoramento do “Projeto Águas de Minas”. As amostras foram coletadas nas margens na camada superficial em contato direto com a coluna d’água, utilizando pegador de plástico.

Uma coleta de perfil foi realizada no ponto PTE 023 em três diferentes profundidades (0 – 30 cm, 31 – 60 cm, 61 – 90 cm) com a utilização de um trado. Também foram coletados três outras amostras superficiais, uma em cada lado da margem e uma no meio do leito do rio.

As amostras foram armazenadas em frascos plásticos sob refrigeração até posterior manuseio. No laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente, destorroadas manualmente em almofariz e peneiradas em três frações (> 2 mm, 2 mm – 0,063 mm e < 0,063 mm).

4.2 Instrumentação

Foram utilizados um espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 200 (Shelton, EUA) e um gerador de hidretos, modelo FIAS 100 da marca Perkin-Elmer (Shelton, EUA), acoplado ao mesmo espectrômetro. Para todos os elementos, com exceção do Hg, a lâmpada de deutério foi empregada para correção do sinal de fundo.

As condições instrumentais para as técnicas FAAS e HG AAS são apresentadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Condições de operação do FAAS AAnalyst 200.

Elemento	λ (nm)	Chama	Fenda	Corrente (mA)	Faixa linear (mg.L ⁻¹)
Cd	228,80	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/1,35	200	0 - 1
Cr	357,87	Ar-Acetileno 10:3,3	2,7/1,8	10	0 - 5
Cu	324,75	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/0,8	12	0 - 1,6
Fe	248,33	Ar-Acetileno 10:2,5	1,8/1,35	15	0 - 3
Mn	279,83	Ar-Acetileno 10:2,5	1,8/0,6	15	0 - 1,5
Ni	232,00	Ar-Acetileno 10:2,5	1,8/1,35	10	0 - 4
Pb	283,31	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/1,5	10	0 - 10
Zn	213,86	Ar-Acetileno 10:2,5	2,7/1,8	12	0 - 0,75

Tabela 4. Condições de operação do HG AAS FIAS 100.

Elemento	λ (nm)	Chama	Corrente (mA)	Agente redutor Fluxo	Ácido Carreador Fluxo	Gás de arraste Vazão	Faixa linear ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
As	193,70	Ar – Acetileno	400	NaBH_4 – 4-6 mL.min ⁻¹	HCl - 8-12 mL.min ⁻¹	Argônio 50 mL.min ⁻¹	0 - 200
Hg	253,65	-	180	NaBH_4 – 4-6 mL.min ⁻¹	HCl - 8-12 mL.min ⁻¹	Argônio 50 mL.min ⁻¹	0 - 300

Especificamente para as análises de especiação de mercúrio nas amostras de sedimento, utilizou-se outro espectrômetro de absorção atômica com chama da marca Analítica, modelo GBC 932 AA (São Paulo, Brasil) com um sistema de termodessorção, constituído por um tubo de quartzo envolto por uma bobina de Ni-Cr e um material isolante conectado por um termopar a um controlador de temperatura.

Para a etapa de pré-tratamento das amostras foram utilizados banho de ultrassom Ultra Cleaner, modelo 1400 A (Indaiatuba, Brasil); bloco digestor Quimis (Diadema, Brasil); mesa agitadora Nova Ética, modelo 109 (São Paulo, Brasil); centrífuga Fanen Excelsa II, modelo 206 BL (São Paulo, Brasil); dois peneiradores Bertel (Caieiras, Brasil) e peneiras A Bronzinox (Santo Amaro, Brasil); balança analítica Shimadzu, modelo AX 200 (São Paulo, Brasil). Também foram utilizados pHmetro digital marca Analion, modelo PM 608 (Ribeirão Preto, Brasil); analisador CHNS Perkin-Elmer PE 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer (Shelton, USA); difratômetro de Raios-X de pó Rigaku Geigerflex (Tóquio, Japão).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os metais analisados em cada meio extrator são apresentados na Tabela 5. Os limites de detecção e quantificação foram distintos para o mesmo metal em diferentes meios reacionais. Isto se deve, principalmente, às diferenças de viscosidade dos meios reacionais empregados.

Tabela 5. Limites de detecção e quantificação para cada meio extrator.

		Etapa Trocável: Ácido Acético 0,11 mol.L ⁻¹	Etapa Redutível: Cloridrato de Hidroxilamina 0,1 mol.L ⁻¹	Etapa Oxidável: H ₂ O ₂ 30% m/m e Acetato de Amônio 1 mol.L ⁻¹	Água Régia	Ácido Clorídrico 1 mol.L ⁻¹
As (mg.kg ⁻¹)	LD	0,12	0,11	0,20	0,09	0,06
	LQ	0,40	0,40	0,70	0,30	0,19
Cd (mg.kg ⁻¹)	LD	0,03	0,05	0,06	0,02	0,03
	LQ	0,09	0,16	0,20	0,06	0,10
Cr (mg.kg ⁻¹)	LD	1,50	1,50	3,20	6,00	4,30
	LQ	5,00	5,00	10,80	19,00	14,00
Cu (mg.kg ⁻¹)	LD	2,20	2,20	1,50	0,25	0,30
	LQ	7,20	7,30	4,90	0,80	1,10
Fe (mg.kg ⁻¹)	LD	4,00	4,30	9,00	9,00	8,70
	LQ	17,00	18,50	30,00	31,00	30,00
Hg (mg.kg ⁻¹)	LD	0,03	0,06	0,10	0,02	0,01
	LQ	0,11	0,20	0,37	0,07	0,04
Mn (mg.kg ⁻¹)	LD	5,00	2,00	2,90	4,00	4,70
	LQ	16,00	6,60	9,70	12,00	15,60
Ni (mg.kg ⁻¹)	LD	0,40	0,20	0,20	1,20	4,30
	LQ	1,30	0,70	0,60	4,00	14,30
Pb (mg.kg ⁻¹)	LD	2,60	0,80	2,00	0,80	1,00
	LQ	8,70	2,80	6,00	3,00	3,50
Zn (mg.kg ⁻¹)	LD	0,20	1,00	1,10	0,30	1,20
	LQ	0,80	3,30	3,70	1,10	4,00

4.3 Reagentes

Todas as vidrarias e materiais utilizados foram descontaminados em banho ácido contendo HNO₃ 10 % v/v por no mínimo 24 h. Posteriormente, as vidrarias foram lavadas com água destilada e deionizada.

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de alto grau de pureza da Merck e água ultrapura produzida em sistema de purificação Milli-Q (resistividade de 18,2 MΩ cm, Millipore Direct-Q 3, Molsheim, França).

As curvas de calibração para a quantificação dos elementos foram preparadas após adequada diluição a partir de soluções estoque de 1000 mg.L⁻¹ de cada analito.

4.4 Procedimentos experimentais para preparo das amostras de sedimentos

4.4.1 Caracterização físico-química das amostras

Foram realizados testes para caracterização físico-química das amostras, análise granulométrica, determinação de pH e de teor de matéria orgânica.

4.4.1.1 Análise granulométrica

As amostras foram peneiradas em três diferentes tamanhos de partículas (> 2 mm, 2 mm – 0,063 mm e < 0,063 mm) em peneirador elétrico até que a massa de cada fração ficasse constante. A seguir foram calculados os percentuais de cada fração para classificação textural.

4.4.1.2 Determinação de pH

A determinação de pH das amostras de sedimento foi efetuada segundo manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária).⁶⁷

Foram pesados cerca de 10,0 g de cada amostra em béqueres, aos quais foram adicionados 25,0 mL de água deionizada pré-aquecida (80 °C). A seguir as misturas foram agitadas manualmente e permaneceram em repouso por 1 h. Após este intervalo, as amostras foram novamente agitadas até homogeneização e mediu-se o pH.

Repetiu-se o procedimento descrito acima, porém empregando-se 25,0 mL de uma solução de KCl 1,0 mol.L⁻¹ à temperatura ambiente.

As medidas de pH foram realizadas com pHmetro digital e eletrodo de vidro combinado, calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

4.4.1.3 Determinação de teor de matéria orgânica

De acordo com o manual de métodos de análise de solo da EMBRAPA⁶⁷, a determinação de carbono orgânico é efetuada pela utilização

do método Walkley-Black. Doze amostras (PT 007 – 3 frações granulométricas, PTE 005, PTE 015, PTE 023 – 3 frações granulométricas, SF 017, SF 019, SF 033 e SF 033) foram submetidas a este procedimento, que consiste na oxidação da matéria orgânica por via úmida com solução de dicromato de potássio $0,0666 \text{ mol.L}^{-1}$ em meio sulfúrico, empregando-se aquecimento brando. O excesso de dicromato foi titulado posteriormente com solução de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr). Foram pesados cerca de 0,5 g de amostra em erlenmeyers, aos quais foram adicionados 10,0 mL de solução de dicromato de potássio em meio ácido. Este sistema foi submetido a aquecimento até cerca de $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min. Após resfriamento, foram adicionados cerca de 80,0 mL de água destilada, 2,0 mL de ácido ortofosfórico concentrado e 3 gotas de solução indicadora difenilamina. Procedeu-se à titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal $0,102 \text{ mol.L}^{-1}$. As análises foram feitas em triplicata.

Foi realizada a comparação dos resultados encontrados para carbono orgânico por oxidação via úmida e por CHN para doze amostras, e, diante da semelhança entre os resultados, as demais amostras foram submetidas apenas à análise elementar para a determinação do teor de matéria orgânica, evitando-se assim a geração de resíduos perigosos. As análises por CHN foram realizadas em duplicata.

4.4.2 Difração de Raios-X

Para caracterização mineralógica, amostras de sedimento de 6 pontos de coleta (PT 007, PTE 005, PTE 015, PTE 023, SF 017 e SF 019) foram submetidas à difratometria de Raios-X de pó. Nas amostras PT 007 e PTE 023, foram utilizadas três frações granulométricas ($< 0,063 \text{ mm}$; $0,063 \text{ mm} - 2,0 \text{ mm}$; $> 2,0 \text{ mm}$), para as demais amostras, apenas a fração granulométrica $< 0,063 \text{ mm}$. Os difratogramas foram obtidos a temperatura ambiente usando um difratômetro Rigaku Geigerflex. Os dados obtidos foram tratados numericamente utilizando-se o programa ORIGIN *version 7.5*[®]. Para efeito comparativo na caracterização do mineral foi utilizada a biblioteca do banco de dados PCPDWIN *version 1.30*[®] e o programa Crystallographica Search-Match *version 2.0.2.0*.

4.4.3 Procedimentos de extração

As amostras foram submetidas a três diferentes procedimentos de extração: pseudo-total, sequencial e parcial.

A quantificação nos extratos foi realizada por FAAS para Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn e por HG AAS para As e Hg. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

4.4.3.1 Digestão Pseudo-Total

O procedimento pseudo-total consistiu na utilização de reagentes concentrados, proporcionando uma condição mais drástica e fortemente oxidante, com o emprego de água régia como extrator (HCl:HNO₃ na proporção 3:1). Embora esta solução não seja capaz de solubilizar totalmente a amostra, permite em alguns casos, a total disponibilização do analito a ser medido.⁵³⁻⁵⁵ A 1,0 g de sedimento foram adicionados 10,0 mL de água régia. Esta mistura permaneceu em contato por 16 h, seguido por 2 h de refluxo em bloco digestor a 90 °C. Após essa etapa, o volume foi completado para 40,0 mL com água deionizada e centrifugado por 20 min a 3000 rpm. Materiais de referência certificado (NIST 2709 – San Joaquin Soil, NIST 2711 – Montana Soil e SRM 1944 – New Jersey Waterway Sediment) também foram submetidos a este procedimento para se avaliar a exatidão obtida.

4.4.3.2 Extração sequencial BCR

Para a extração sequencial, submeteu-se 0,5 g de amostra ao esquema proposto pelo BCR, em quatro etapas, obtendo-se as seguintes frações:

Etapa 1: Solúvel em ácido ou trocável (20,0 mL de ácido acético 0,11 mol.L⁻¹ com agitação por 16 h a 25 °C);

Etapa 2: Redutível (20,0 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol.L⁻¹, pH 2, agitação por 16 h a 25 °C);

Etapa 3: Oxidável (5,0 mL de peróxido de hidrogênio 30 % m/m, agitação por 1 h a 25 °C + 1 h a 85 °C, evaporação, 5,0 mL de peróxido de

hidrogênio 30 % m/m, agitação por 1 h a 85 °C, evaporação, 25,0 mL de acetato de amônio 1 mol.L⁻¹, agitação por 16 h a 25 °C);

Etapa 4: Residual (10,0 mL de água régia com agitação por 16 h a 25 °C).

Ao final do procedimento (etapa 4), o volume foi completado com água deionizada para 40,0 mL. Após cada etapa a mistura foi centrifugada e o extrato separado, antes da adição do próximo reagente. Os extratos foram armazenados em frascos de polietileno a 4 °C até o momento da quantificação.

4.4.3.3 Extração parcial

A extração parcial empregou ácido clorídrico diluído sob agitação em banho de ultrassom. A 0,5 g de sedimento foram adicionados 20,0 mL de solução extratora, submetida à sonicação por 1 h. A seguir todas as amostras foram centrifugadas por 20 min a 3000 rpm e o sobrenadante foi transferido para outro frasco e mantido sob refrigeração até o momento da quantificação.

4.4.4 Especificação de Mercúrio

As amostras que apresentaram teores elevados de mercúrio (PTE 023) foram submetidas à termodessorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TD AAS) para obtenção de informações a respeito das espécies de mercúrio presentes.

A especificação de mercúrio foi realizada através da técnica TD AAS, que consiste de uma unidade de aquecimento controlada eletronicamente e uma unidade de detecção de mercúrio. Para detecção de Hg, um tubo de quartzo no qual o mercúrio é liberado termicamente é colocado no sistema óptico de um espectrômetro de absorção atômica. O mercúrio é detectado a 253,7 nm. A taxa de aquecimento foi de 33 °C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 200 mL min⁻¹. Utilizou-se lâmpada de deutério como corretor de fundo. As massas das amostras variaram de 0,4 a 2,0 g e foram analisadas em duplicata. Com o sinal do aparelho foram construídos gráficos de absorbância em função de temperatura, chamados termogramas.

4.5 Tratamento Estatístico dos Dados

Os dados foram analisados com auxílio do software STATISTICA[®], versão 6.0, para estudos de correlação de Pearson e para a construção de gráficos de agrupamento hierárquico e de componentes principais, HCA e PCA, respectivamente. Para a análise multivariada foi utilizado o autoescalamento dos dados.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química das amostras

Em ciência do solo são adotadas as seguintes dimensões para o diâmetro de partículas: cascalho (20 – 2 mm), areia grossa (2 – 0,2 mm), areia fina (0,2 – 0,05 mm), silte (0,05 – 0,002) e argila (< 0,002 mm).⁶⁸

É importante avaliar a classificação textural de solos e sedimentos, porque a área superficial específica (ASE) influencia enormemente na reatividade destes compartimentos. A Tabela 6 apresenta os percentuais granulométricos de todas as amostras coletadas.

A maioria das amostras analisadas apresentou maior percentual de tamanho de partículas entre 2 – 0,063 mm, que as caracteriza como amostras arenosas. As únicas amostras em que a fração de menor granulometria predominou foram as amostras BP 079 (1ª coleta) e BP 084 (2ª coleta). As amostras BP 084 e PTE 005, na 1ª coleta, e as amostras PTE 003 e PTE 023, na 3ª coleta, apresentaram mais de 45% em massa de cascalhos e um percentual de cerca de apenas 12% da fração mais fina para as três primeiras amostras, sendo que para PTE 023, foi obtido cerca de 1% da fração < 0,063 mm. A maior concentração de contaminantes é encontrada na fração de menor granulometria, que é a fração de maior ASE.

Ao comparar o comportamento granulométrico nas diferentes amostragens, observa-se que 8 pontos apresentaram padrão semelhante em todas as coletas, 9 pontos apresentaram comportamento semelhante para duas coletas e 9 pontos apresentaram comportamentos distintos em cada amostragem.

Tabela 6. Percentuais de cada fração granulométrica de todas amostras coletadas.

Ponto de Coleta	Data	Percentual por fração			Data	Percentual por fração			Data	Percentual por fração				
		< 0,063 mm	0,063 mm – 2 mm	> 2 mm		< 0,063 mm	0,063 mm – 2 mm	> 2 mm		< 0,063 mm	0,063 mm – 2 mm	> 2 mm		
BP029	07/02/2008	31,5	68,5	-	22/07/2008	31,6	57,3	11,1	-	-	-	-	-	-
BP036	11/02/2008	32,1	67,8	0,1	24/07/2008	48,0	52,0	-	-	-	-	-	-	-
BP068	11/02/2008	8,9	91,0	0,1	24/07/2008	38,5	61,5	-	-	-	-	-	-	-
BP070	24/07/2008	22,7	77,0	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BP079	21/07/2008	55,7	44,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BP084	06/02/2008	12,6	41,0	46,4	21/07/2008	58,1	41,2	0,7	-	-	-	-	-	-
BP086	11/02/2008	15,5	84,5	-	24/07/2008	34,0	64,1	1,9	-	-	-	-	-	-
BV142	29/01/2008	29,6	70,4	-	14/10/2008	33,1	54,2	12,7	-	-	-	-	-	-
BV149	01/02/2008	30,9	68,5	0,6	17/10/2008	41,3	58,7	-	-	-	-	-	-	-
BV156	28/01/2008	32,1	67,9	-	13/10/2008	10,6	79,3	10,1	-	-	-	-	-	-
PT007	06/09/2007	19,8	69,9	10,3	06/03/2008	31,5	68,4	0,1	29/08/2008	19,7	74,9	5,4	-	-
PTE003	05/09/2007	1,2	70,8	28,0	05/03/2008	10,4	61,7	27,9	27/08/2008	11,3	35,5	53,2	-	-
PTE005	05/09/2007	12,7	41,7	45,6	05/03/2008	15,8	83,1	1,1	27/08/2008	17,1	44,1	38,8	-	-
PTE007	04/09/2007	18,8	68,6	12,6	04/03/2008	14,4	62,7	22,9	26/08/2008	26,8	63,7	9,5	-	-
PTE013	05/09/2007	5,0	89,9	5,1	05/03/2008	15,7	72,0	12,3	20/11/2008	18,5	81,5	-	-	-
PTE015	14/09/2007	27,6	66,4	6,0	04/03/2008	30,8	68,7	0,5	26/08/2008	3,7	64,7	31,6	-	-
PTE023	06/09/2007	2,6	83,1	14,2	06/03/2008	5,1	73,4	21,5	28/08/2008	1,1	18,5	80,4	-	-
PTE025	06/09/2007	31,4	66,4	2,2	28/08/2008	32,8	67,2	-	-	-	-	-	-	-
PTE027	07/09/2007	38,9	50,9	10,2	29/08/2008	13,3	58,7	28,0	-	-	-	-	-	-
PTE029	06/09/2007	43,5	53,0	3,5	06/03/2008	36,5	51,2	12,3	28/08/2008	25,8	74,3	-	-	-
PTE031	06/09/2007	3,5	66,2	30,3	06/03/2008	18,3	67,6	14,1	29/08/2008	21,2	78,5	0,3	-	-
PTE033	11/09/2007	8,8	90,5	0,7	11/03/2008	11,8	48,2	40,0	29/08/2008	15,2	84,8	-	-	-
SF015	15/11/2007	13,1	86,3	0,6	28/02/2008	20,7	79,2	0,1	15/05/2008	12,5	87,2	0,3	-	-
SF017	15/11/2007	13,8	82,8	3,4	28/02/2008	30,5	69,4	0,1	15/05/2008	15,5	84,4	0,1	-	-
SF019	12/09/2007	30,1	68,2	1,7	28/11/2007	24,9	74,1	1,0	12/03/2008	33,5	66,4	0,1	-	-
SF027	14/09/2007	41,1	58,8	0,1	29/11/2007	14,4	84,4	1,2	16/03/2008	26,1	73,0	0,9	-	-
SF033	18/09/2007	1,0	98,4	0,6	04/12/2007	3,2	88,8	8,0	11/03/2008	7,1	92,5	0,4	-	-
VG005	20/09/2007	1,8	78,9	19,3	18/03/2008	11,1	87,1	1,8	12/09/2008	8,8	91,2	-	-	-

A sedimentação nos sistemas hídricos normalmente ocorre pela lixiviação e deposição de partículas mais finas, porém, no caso de ocorrência de resíduos de mineração, estes podem ser compostos de partículas de diferentes tamanhos que são expostas ao ambiente. Assim, a diferença entre as amostragens pode ser explicada pela ocorrência de sedimentação de materiais de várias granulometrias entre os períodos em que foram realizadas. De forma geral, no período seco são depositadas as partículas finas, já no período chuvoso ocorre lixiviação que leva maior quantidade de partículas mais finas. As amostras coletadas nas sub-bacias dos rios Paraopeba e Rio das Velhas, exceto BV 156, além das amostras PTE 007 e PTE 025 apresentaram este comportamento com menor percentual da fração granulométrica mais fina no período chuvoso. As amostras SFs apresentaram comportamento oposto, com maior percentual da fração mais fina no período chuvoso. As demais amostras não apresentaram relações com as estações do ano.

Nota-se pelos dados apresentados na Tabela 6 que as amostras estudadas são predominantemente compostas por areia. Esta fração apresenta altos teores de quartzo e caracteriza-se pela baixa retenção de metais uma vez que possui baixa capacidade de troca catiônica (CTC).⁸

O método Walkley-Black é o mais empregado na determinação do teor de matéria orgânica em solos, porém devido ao uso de cromo e ácido sulfúrico provoca a geração de resíduos muito tóxicos. De acordo com trabalhos recentes de pesquisadores da EMBRAPA⁶⁹ e do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento)⁷⁰, o emprego do método Walkley-Black foi comparado a outras técnicas com obtenção de resultados concordantes, dentre os procedimentos avaliados, determinação por análise elementar CHN.

A análise elementar fornece os valores percentuais de C, H, N e S da amostra. A Tabela 7 compara os resultados obtidos para matéria orgânica em doze amostras de sedimentos de diferentes granulometrias empregando o método Walkley-Black e análise elementar.

Tabela 7. Percentuais de matéria orgânica de amostras de sedimentos de diferentes granulometrias pelos métodos Walkley-Black e por análise elementar.

Ponto de coleta	Teor de Matéria Orgânica	
	CHN %	Walkley-Black %
PTE005 (< 0,063 mm)	2,7	2,4
PTE015 (< 0,063 mm)	2,2	1,8
SF017 (< 0,063 mm)	0,7	0,6
SF019 (< 0,063 mm)	2,2	1,9
SF033 (< 0,063 mm)	3,6	3,0
VG005 (< 0,063 mm)	5,0	3,9
PTE023.1 (< 0,063 mm)	2,2	1,8
PTE023.2 (2,0 – 0,063 mm)	0,5	0,5
PTE023.3 (> 2,0 mm)	0,6	0,5
PT007.1 (< 0,063 mm)	2,0	2,2
PT007.2 (2,0 – 0,063 mm)	2,4	2,2
PT007.3 (> 2,0 mm)	1,7	1,5

Doze amostras (PT 007 – 3 frações granulométricas, PTE 005, PTE 015, PTE 023 – 3 frações granulométricas, SF 017, SF 019, SF 033 e SF 033) foram submetidas à análise elementar e ao método Walkley-Black para determinação do teor de matéria orgânica. Os resultados encontrados foram comparados empregando-se teste *t*-Student e se mostraram concordantes a um nível de confiança de 95%. Ao comparar os resultados para as amostras que foram analisadas pelos dois procedimentos, observa-se que todos os resultados obtidos pela oxidação por via úmida foram ligeiramente menores que por CHN, exceto para a amostra PT007 (< 0,063 mm). De acordo com nota técnica do MAPA⁷⁰, existe uma tendência de valores obtidos pelo CHN serem ligeiramente maiores porque esta técnica determina carbono total (orgânico e inorgânico). Porém, não são observadas discrepâncias para amostras que não possuem elevados teores de carbonatos. As amostras SF 033 e VG 005 apresentaram valores de pH básico (Tabela 9), o que poderia sugerir presença mais elevada de carbonato, porém o teste estatístico mostrou que os resultados encontrados são estatisticamente iguais a um nível de confiança de 95%. Em relação ao ponto VG 005, é necessário destacar a presença de elevados teores de carbonatos e bicarbonatos, que pode ser confirmada com dados do “Projeto Águas de Minas”, o que justificaria o valor maior de carbono total encontrado por CHN.⁴

Devido à concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos, as demais amostras foram submetidas apenas à análise elementar, evitando assim, a geração de resíduos tóxicos. Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram os resultados de matéria orgânica obtidos por CHN. Foram submetidas amostras das três frações granulométricas para os pontos PT 007 e PTE 023, para os demais pontos apenas amostras da fração mais fina. Os teores de MO das amostras analisadas variaram de 0,5 a 5,0 %.

Tabela 8. Percentuais de matéria orgânica das amostras (1ª coleta) por análise elementar.

Ponto de coleta	Teor de Matéria Orgânica (%)
BP029	1,10 ± 0,05
BP036	1,9 ± 0,1
BP068	2,5 ± 0,2
BP070	2,7 ± 0,2
BP079	2,10 ± 0,06
BP084	2,40 ± 0,01
BP086	3,6 ± 0,2
BV142	1,20 ± 0,01
BV149	1,20 ± 0,01
BV156	2,10 ± 0,02
PT007.1	2,0 ± 0,1
PT007.2	2,4 ± 0,3
PT007.3	1,7 ± 0,1
PTE003	2,3 ± 0,2
PTE005	2,70 ± 0,07
PTE007	1,40 ± 0,02
PTE013	1,50 ± 0,04
PTE015	2,2 ± 0,1
PTE023.1	2,2 ± 0,3
PTE023.2	0,50 ± 0,02
PTE023.3	0,6 ± 0,2
PTE025	2,2 ± 0,2
PTE027	2,50 ± 0,04
PTE029	2,1 ± 0,2
PTE031	3,30 ± 0,02
PTE033	2,5 ± 0,1
SF015	1,90 ± 0,04
SF017	0,70 ± 0,09
SF019	2,20 ± 0,07
SF027	1,70 ± 0,05
SF033	3,6 ± 0,6
VG005	5,0 ± 1,2

Santos³⁵ realizou estudos na região do Quadrilátero Ferrífero, no entorno das cidades de Ouro Preto e Mariana e encontrou conteúdos de matéria orgânica em amostras de sedimentos abaixo de 2,0%. Palmieri⁷¹ encontrou teores de MO variando de 1,0% a 12,0% em amostras da Estação Ecológica do Tripuí, pertencente ao município de Mariana. O aumento do teor de MO nos sedimentos aumenta a capacidade tamponante do meio e também a reatividade, podendo aumentar a retenção de íons e/ou moléculas orgânicas por complexação.⁸

A tabela 9 apresenta os valores de pH em água deionizada e em solução de KCl para todas as amostras na primeira amostragem.

Tabela 9. Determinação de pH das amostras (1ª coleta) em água deionizada e solução de KCl 1,0 mol.L⁻¹.

Ponto de coleta	pH (água)	pH (KCl)	Δ pH = (pH KCl - pH água)
BP029	6,70	6,15	-0,55
BP036	6,41	5,93	-0,48
BP068	6,85	5,80	-1,05
BP070	6,49	6,23	-0,26
BP079	6,49	5,81	-0,68
BP084	6,24	5,71	-0,53
BP086	6,22	6,09	-0,13
BV142	7,11	6,82	-0,29
BV149	6,60	6,04	-0,56
BV156	6,97	6,84	-0,13
PT007	5,66	5,02	-0,64
PTE003	6,60	6,17	-0,43
PTE005	7,66	7,22	-0,44
PTE007	5,34	4,56	-0,78
PTE013	6,71	6,20	-0,51
PTE015	6,01	5,63	-0,38
PTE023	6,05	5,90	-0,15
PTE025	6,44	6,02	-0,42
PTE027	6,13	5,54	-0,59
PTE029	5,21	4,65	-0,56
PTE031	5,80	5,19	-0,61
PTE033	6,08	5,25	-0,83
SF015	5,19	4,80	-0,39
SF017	5,42	5,21	-0,21
SF019	5,87	5,27	-0,60
SF027	6,86	6,11	-0,75
SF033	8,38	7,98	-0,40
VG005	8,20	7,26	-0,94

Com relação ao pH das amostras, os valores encontrados variaram de 5,19 a 8,38. Conforme apresentado na Tabela 9, as amostras PTE 007, PTE 029, SF 015 e SF 017 apresentaram valores de pH menor que 5,5, valor considerado muito ácido para sedimentos. Outras quatro amostras apresentaram pH maior que 7,0 (BV 142, PTE 005, SF 033 e VG 005).

Geralmente, sedimentos de regiões tropicais, como os brasileiros, são levemente ácidos e apresentam teores significativos de óxidos, principalmente de ferro e de alumínio.⁸ No entanto, a elevação nos valores de pH é esperada em áreas áridas, onde a taxa de evaporação supera a taxa de precipitação.⁹ Os pontos de maiores valores de pH, SF 033 e VG 005, ficam localizados no norte do estado de Minas Gerais, região de baixos índices pluviométricos. Vale ressaltar ainda que o ponto VG 005, como dito anteriormente, é uma área com elevados teores de carbonatos.

O pH em KCl foi medido para avaliação de ΔpH . Todas as amostras apresentaram um valor de ΔpH negativo, variando entre -0,13 e -1,05. Quando o valor de ΔpH é negativo, as amostras têm predominância de cargas negativas, adsorvendo maior quantidade de cátions do que de ânions, ou seja, pode-se estimar a CTC. Apesar de demonstrarem uma predominância de carga negativa superficial, os valores de ΔpH encontrados correspondem a uma baixa CTC. Windmöller e colaboradores⁷², em estudos de Hg em sedimentos, também obtiveram variações de ΔpH negativas, porém maiores em módulo que os valores encontrados neste trabalho. Este parâmetro é importante para auxiliar na compreensão sobre retenção e mobilidade de contaminantes inorgânicos em solos e sedimentos. Maiores valores de ΔpH implicam em maior capacidade de reter íons por atração eletrostática, assim, variações de pH no meio podem significar alterações nos teores dos elementos retidos nos sedimentos. De forma geral, a redução do pH favorece a liberação dos íons retidos para o corpo d'água.⁸

Os parâmetros estudados, tamanho de partícula, teor de matéria orgânica e pH, influenciam consideravelmente na partição de metais e metalóides nos sedimentos. De modo geral, sedimentos argilosos com maiores teores de matéria orgânica e valores negativos de ΔpH , contribuem para uma maior retenção de metais. Sendo assim, a caracterização dos sedimentos é de

extrema importância para a avaliação de mobilidade e disponibilidade de elementos traço no ecossistema aquático.

5.2 Caracterização mineralógica das amostras

Dez amostras foram submetidas à difração de Raios-X para caracterização mineralógica. A Tabela 10 apresenta os principais minerais identificados. A Figura 4 apresenta dois difratogramas obtidos para a amostra PTE 023 (< 0,063 mm; 0,063 mm – 2,0 mm). Os demais difratogramas estão disponíveis no anexo II.

Tabela 10. Principais minerais identificados por difração de Raios-X em dez amostras de sedimentos da bacia do Rio São Francisco.

Amostras	Principais minerais identificados
PT 007.1	Caulinita, muscovita e quartzo
PT 007.2	Caulinita, gibsita, muscovita e quartzo
PT 007.3	Caulinita, muscovita e quartzo
PTE 005	Caulinita, gibsita, goethita, muscovita e quartzo
PTE 015	Caulinita, gibsita, muscovita e quartzo
PTE 023.1	Caulinita, gibsita, hematita, ilita, muscovita e quartzo
PTE 023.2	Muscovita e quartzo
PTE 023.3	Caulinita, gibsita, hematita, ilita, muscovita e quartzo
SF 017	Caulinita, gibsita, muscovita e quartzo
SF 019	Caulinita, gibsita, muscovita e quartzo

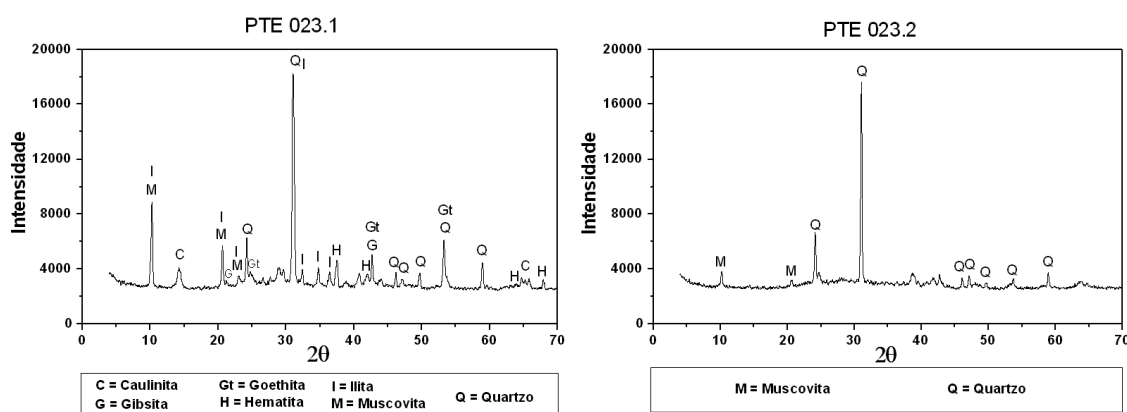


Figura 4. Difratogramas de amostras de sedimento do ponto PTE 023 em diferentes granulometrias.

As amostras PT 007 e PTE 023 foram separadas em três tamanhos de partícula (< 0,063 mm, 0,063 mm – 2,0 mm, > 2,0 mm). A seguir, as amostras

de tamanho de partículas maiores foram maceradas para serem submetidas à difratometria de Raios-X, buscando maior homogeneidade. De acordo com a Figura 4, podem ser observadas diferenças em função dos tamanhos de partículas. Para as amostras de menor tamanho de partículas foi possível a identificação de um maior número de minerais. À medida que o tamanho das partículas aumenta, observa-se predominantemente a presença de quartzo nos sedimentos.

Devido à grande quantidade de quartzo nas amostras, houve dificuldade na identificação dos demais minerais, pois estão em proporções consideravelmente menores. A intensidade do pico está relacionada com a quantidade do mineral presente na amostra. Em todos os pontos foram identificados os minerais caulinita, gibsitita, muscovita e quartzo.

O quartzo foi o constituinte de maior teor em todas as amostras de sedimentos estudadas (tabela 10). O quartzo é um mineral primário de rochas e solos, e está associado ao transporte dos solos a montante dos pontos coletados e erosão das margens dos leitos dos rios, sendo comum a concentração deste mineral nas frações mais grossas dos sedimentos de fundo.²⁴

A gibsitita foi detectada em todos os pontos, mas não em todas as frações granulométricas (tabela 10). Este mineral é o produto final de intemperismo de feldspatos e vários argilominerais, comum em sedimentos de regiões tropicais com predominância de latossolos, como é o caso das localidades estudadas.

Os argilominerais detectados em todos os pontos foram principalmente caulinita e muscovita, encontrados em consequência de processos erosivos locais. A caulinita é um argilomineral comumente encontrado em áreas tropicais, possui baixa capacidade de troca de cátions, em menor escala que clorita, illita e montmorilonita, pois possui maior tamanho de partícula que estes.²⁴

Foram detectados também óxidos de ferro, em menores proporções. No ponto PTE 005 foi identificada a goethita e no ponto PTE 023, a hematita. Esses óxidos de ferro têm capacidade de adsorção de íons metálicos, que podem ocorrer por meio da formação de ligações covalentes ou eletrostáticas com os grupos funcionais da superfície dos óxidos⁷³.

No ponto PTE 023 foi detectado também o argilomineral ilita. Costa Júnior⁷⁴ estudou vários minérios da região de Morro do Ouro em Paracatu e constatou a presença de ilita na mineralogia do material, sendo que o ponto PTE 023 está a jusante do Morro do Ouro, isso pode explicar a presença desse argilomineral no sedimento do leito do Córrego Rico.

Maia et al.⁷⁵ realizou estudos de mineralogia em sedimentos de fundo do Lago Paranoá, Distrito Federal, e identificou como minerais predominantes quartzo, caulinita, gibsita e ilita. A região estudada pelos autores é próxima ao município de Paracatu-MG, que abriga o ponto PTE 023, e os minerais identificados por eles são concordantes com os identificados neste trabalho.

5.3 Análises quantitativas

5.3.1 Digestão Pseudo-total

As amostras dos materiais de referência certificados, NIST 2709 – San Joaquin Soil, NIST 2711 – Montana Soil e SRM 1944 – New Jersey Waterway Sediment foram submetidas ao procedimento de digestão pseudo-total e os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Concentrações e recuperações para materiais de referência certificados submetidos à extração pseudo-total.

	1944		2709		2711	
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
As (mg.kg ⁻¹)	18,9 ± 2,8	16,0 ± 0,1	17,7 ± 0,8	15,4 ± 0,3	105 ± 8	89 ± 3
Cd (mg.kg ⁻¹)	8,8 ± 1,4	5,0 ± 0,2	0,38 ± 0,01	< LD	41,70 ± 0,25	28,5 ± 2,7
Cr (mg.kg ⁻¹)	266 ± 24	162 ± 4	130 ± 4	38 ± 1	(47)	48,7 ± 2,7
Cu (mg.kg ⁻¹)	380 ± 40	256 ± 8	34,6 ± 0,7	30,9 ± 0,2	114 ± 2	101 ± 1
Fe (%)	3,53 ± 0,16	3,27 ± 0,16	3,50 ± 0,11	3,30 ± 0,19	2,89 ± 0,06	2,92 ± 0,03
Hg (mg.kg ⁻¹)	3,4 ± 0,5	3,4 ± 0,5	1,40 ± 0,08	1,76 ± 0,13	6,25 ± 0,19	6,47 ± 0,40
Mn (mg.kg ⁻¹)	505 ± 25	259 ± 3	538 ± 17	382 ± 16	638 ± 28	413 ± 8
Ni (mg.kg ⁻¹)	76,1 ± 5,6	13,0 ± 0,6	88 ± 5	14,4 ± 0,2	20,6 ± 1,1	21,4 ± 0,5
Pb (mg.kg ⁻¹)	330 ± 48	234 ± 4	18,9 ± 0,5	< LD	1162 ± 31	1001 ± 14
Zn (mg.kg ⁻¹)	656 ± 75	368 ± 22	106 ± 3	44 ± 4	350,4 ± 4,8	175,0 ± 8,4

As recuperações para As foram de aproximadamente 85% para os três materiais certificados analisados. Para Fe, os percentuais de recuperação variaram de 92,6% a 101%, resultados concordantes ao nível de 95% de confiança de acordo com teste *t*-Student. Para Hg, as recuperações nos materiais SRM 1944 e NIST 2711 foram respectivamente, 100% e 103,5%. Estes valores também foram concordantes ao nível de confiança de 95% e, para o material NIST 2709, concordante ao nível de 99% de confiança (125,7%).

As recuperações para Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Zn, na análise do material certificado SRM 1944, variaram de 51% a 71%. Para Ni, o percentual de recuperação foi de apenas 17%. Para o material certificado NIST 2709, as recuperações para Cu e Mn foram 89% e 71%, respectivamente. Para Cd e Pb, as medidas ficaram abaixo do limite de detecção e, para Cr, Ni e Zn os percentuais de recuperação foram inferiores a 42%. Para o material certificado NIST 2711, Cr, Cu, Ni e Pb apresentaram percentuais variando de 85 a 104%, enquanto que, para os elementos Cd, Mn e Zn variaram de 50 a 68%. Para NIST 2709, Cd e Pb estão presentes em concentrações inferiores em relação ao SRM 1944 e ao NIST 2711, o que pode ter dificultado suas extrações. A extração com água régia não foi eficiente para todos os elementos avaliados nos sedimentos. Porém, vale ressaltar que não foi realizado um procedimento de digestão total das amostras, mas sim, um procedimento que avaliou a disponibilidade após digestão pseudo-total em bloco digestor.

Para as amostras coletadas na bacia do Rio São Francisco foram realizados testes preliminares utilizando as três frações granulométricas (< 0,063 mm; 0,063 mm – 2,0 mm; > 2,0 mm) a fim de avaliar diferenças na capacidade de retenção dos elementos de interesse segundo o tamanho das partículas. A Tabela 12 apresenta as concentrações medidas nas três diferentes frações granulométricas para amostras em dois pontos distintos.

Tabela 12. Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos de 2 pontos de coleta em três diferentes frações granulométricas.

Elemento mg.kg ⁻¹	PT 007			PTE 023		
	< 0,063mm	0,063mm - 2mm	> 2mm	< 0,063mm	0,063mm - 2mm	> 2mm
As	2,15 ± 0,02	2,39 ± 0,12	2,15 ± 0,35	319 ± 21	731 ± 30	461 ± 6
Cd	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cr	37,9 ± 0,6	130 ± 3	132 ± 5	94,0 ± 1,4	130 ± 21	107 ± 5
Cu	8,7 ± 0,7	< LD	< LD	13,3 ± 2,4	< LD	< LD
Fe	27246 ± 2665	29529 ± 3748	31853 ± 8557	81312 ± 5008	67803 ± 6667	29923 ± 7015
Hg	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,05	< LD	2,30 ± 0,10	0,61 ± 0,03	< LD
Mn	949 ± 30	969 ± 70	995 ± 54	2933 ± 58	426 ± 5	183 ± 1
Ni	8,2 ± 0,1	7,7 ± 0,2	5,8 ± 0,1	4,6 ± 0,1	< LD	< LD
Pb	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn	24,6 ± 0,6	17,5 ± 0,7	21,0 ± 3,8	35,9 ± 1,8	14,4 ± 0,9	4,6 ± 1,4

De acordo com os dados da Tabela 12, verificou-se que para os elementos Cu, Hg, Ni e Zn, a concentração foi maior na fração de menor granulometria. Os elementos Fe e Mn apresentaram este mesmo comportamento para a amostra PTE 023, mas para a amostra PT 007, os teores foram semelhantes nas três frações. Os elementos As e Cr apresentaram os teores mais baixos na fração mais fina. Estas amostras foram submetidas também ao procedimento sequencial, cujos resultados serão apresentados e discutidos mais adiante. Espera-se que realmente ocorra uma maior concentração de elementos traço nas frações de menor granulometria já que possuem maior área superficial, além de corresponder aos minerais de maior reatividade. Após a realização destes testes, as demais análises foram conduzidas empregando-se somente a fração mais fina. Esta fração é a mais representativa dos processos de interação sólido-líquido envolvendo os elementos traço e, por esta razão, mais utilizada para estudos de avaliação ambiental ^{76,77}.

As Tabelas 13, 14 e 15 apresentam os resultados obtidos para as amostras de sedimentos, na fração < 0,063 mm, após o procedimento de digestão pseudo-total empregando água régia. Estes valores foram comparados com os limites de nível 1 estabelecidos pela Resolução 344/2004 do CONAMA e são apresentados nas Figuras 5 e 6.

Tabela 13. Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos coletadas em 28 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco na 1ª amostragem.

Ponto	DATA	[As] mg.kg ⁻¹	[Cd] mg.kg ⁻¹	[Cr] mg.kg ⁻¹	[Cu] mg.kg ⁻¹	[Fe] mg.kg ⁻¹	[Hg] mg.kg ⁻¹	[Mn] mg.kg ⁻¹	[Ni] mg.kg ⁻¹	[Pb] mg.kg ⁻¹	[Zn] mg.kg ⁻¹
BP029	07/02/2008	3,16 ± 0,04	< LD	60,0 ± 1,3	20,6 ± 0,5	292059 ± 46564	< LD	3383 ± 23	15,9 ± 0,5	11,5 ± 1,9	39,2 ± 1,1
BP036	11/02/2008	7,61 ± 0,19	< LD	80,7 ± 2,2	30,9 ± 0,2	353322 ± 15059	0,015 ± 0,002	4302 ± 25	18,3 ± 0,2	< LD	37,4 ± 2,3
BP068	11/02/2008	2,92 ± 0,24	< LD	49,8 ± 0,5	19,9 ± 0,4	429631 ± 21425	< LD	3001 ± 100	13,1 ± 0,4	10,6 ± 1,2	36,7 ± 1,4
BP070	24/07/2008	2,64 ± 0,08	< LD	35,4 ± 0,7	36,8 ± 0,5	55795 ± 2521	0,050 ± 0,003	6178 ± 303	17,5 ± 0,7	< LD	39,1 ± 1,9
BP079	21/07/2008	7,86 ± 0,58	< LD	37,9 ± 1,6	34,1 ± 0,3	44367 ± 364	0,050 ± 0,010	2242 ± 106	16,0 ± 0,2	< LD	31,0 ± 0,2
BP084	06/02/2008	14,9 ± 0,5	< LD	65,6 ± 1,7	43,5 ± 0,5	56715 ± 2175	0,050 ± 0,006	5090 ± 473	19,1 ± 0,4	7,53 ± 0,13	82,1 ± 0,6
BP086	11/02/2008	3,27 ± 0,17	< LD	55,7 ± 2,5	30,8 ± 0,2	197372 ± 30490	0,25 ± 0,01	2790 ± 92	15,6 ± 0,3	16,6 ± 1,1	74,6 ± 3,5
BV142	29/01/2008	102 ± 3	< LD	66,4 ± 1,3	18,4 ± 0,5	216361 ± 9398	< LD	2332 ± 69	18,2 ± 0,1	17,0 ± 1,5	34,7 ± 0,8
BV149	01/02/2008	53,9 ± 2	< LD	56,9 ± 3,3	14,0 ± 0,5	85436 ± 4651	0,047 ± 0,003	1541 ± 54	12,4 ± 0,3	< LD	29,4 ± 1,6
BV156	28/01/2008	82,9 ± 0,9	< LD	75,9 ± 2,5	28,4 ± 0,2	216702 ± 3321	0,018 ± 0,003	2730 ± 116	27,2 ± 0,4	6,43 ± 0,59	120 ± 4
PT007	06/09/2007	2,15 ± 0,02	< LD	37,9 ± 0,6	8,7 ± 0,7	27246 ± 2665	0,11 ± 0,01	949 ± 30	8,2 ± 0,1	< LD	24,6 ± 0,6
PTE003	05/09/2007	2,60 ± 0,06	1,60 ± 0,04	23,0 ± 0,5	18,9 ± 0,2	67874 ± 2049	0,17 ± 0,02	1846 ± 113	8,6 ± 0,6	76,6 ± 1,2	140 ± 5
PTE005	05/09/2007	3,90 ± 0,32	1,46 ± 0,01	41,8 ± 2,6	44,2 ± 0,4	69122 ± 908	0,030 ± 0,002	1732 ± 105	14,8 ± 0,9	25,2 ± 0,1	417 ± 33
PTE007	04/09/2007	4,28 ± 0,17	< LD	56,6 ± 2,8	15,3 ± 0,4	52187 ± 1816	< LD	1513 ± 55	13,6 ± 0,1	< LD	29,2 ± 0,5
PTE013	05/09/2007	4,40 ± 0,10	< LD	37,5 ± 0,6	12,0 ± 0,2	69955 ± 3354	0,144 ± 0,009	1683 ± 62	6,8 ± 0,3	95,4 ± 2,2	107 ± 1
PTE015	14/09/2007	5,83 ± 0,02	< LD	47,3 ± 1,0	17,4 ± 0,1	75984 ± 3178	0,090 ± 0,030	993 ± 7	10,4 ± 0,2	< LD	81,6 ± 2,9
PTE023	06/09/2007	319 ± 21	< LD	94,0 ± 1,4	13,3 ± 2,4	81312 ± 5008	2,3 ± 0,1	2933 ± 58	4,6 ± 0,1	< LD	35,9 ± 1,8
PTE025	06/09/2007	5,04 ± 0,24	< LD	42,0 ± 3,5	22,4 ± 0,4	70411 ± 811	< LD	801 ± 11	10,5 ± 0,3	< LD	62,3 ± 3,8
PTE027	07/09/2007	3,59 ± 0,14	< LD	52,8 ± 4,2	20,7 ± 0,5	78644 ± 3184	0,016 ± 0,005	3341 ± 33	12,5 ± 0,2	< LD	33,6 ± 1,4
PTE029	06/09/2007	32,1 ± 1,1	< LD	25,4 ± 1,0	21,5 ± 0,5	65287 ± 1847	0,067 ± 0,006	369 ± 5	6,5 ± 0,5	39,2 ± 2,0	43,6 ± 2,2
PTE031	06/09/2007	16,5 ± 0,1	< LD	45,0 ± 1,0	20,7 ± 0,2	74754 ± 1163	0,32 ± 0,01	1944 ± 37	12,1 ± 0,4	< LD	48,8 ± 3,1
PTE033	11/09/2007	7,38 ± 0,22	< LD	61,5 ± 0,81	27,0 ± 0,6	65156 ± 2552	0,045 ± 0,003	2379 ± 5	18,3 ± 1,1	< LD	74,5 ± 2,6
SF015	15/11/2007	3,13 ± 0,06	3,25 ± 0,11	45,8 ± 2,1	26,0 ± 0,4	63896 ± 2372	0,082 ± 0,003	1620 ± 52	8,3 ± 0,1	23,2 ± 1,6	1251 ± 76
SF017	15/11/2007	4,11 ± 0,03	< LD	38,7 ± 1,6	51,7 ± 0,5	59390 ± 2876	0,017 ± 0,008	754 ± 18	5,4 ± 0,3	< LD	26,8 ± 1,8
SF019	12/09/2007	1,86 ± 0,07	< LD	47,0 ± 2,0	23,9 ± 0,2	48223 ± 1949	0,18 ± 0,01	1350 ± 7	20,9 ± 0,1	8,74 ± 0,12	81,0 ± 9,3
SF027	14/09/2007	6,44 ± 0,33	< LD	51,1 ± 1,2	21,0 ± 0,1	70020 ± 1060	< LD	1930 ± 25	20,2 ± 0,3	11,9 ± 0,6	44,8 ± 4,9
SF033	18/09/2007	6,40 ± 0,50	< LD	36,3 ± 2,9	20,6 ± 0,5	50642 ± 238	0,036 ± 0,003	1004 ± 22	11,7 ± 0,3	8,71 ± 0,75	53,5 ± 1,3
VG005	20/09/2007	5,28 ± 0,03	< LD	58,9 ± 2,6	14,4 ± 0,3	100263 ± 607	0,033 ± 0,005	2443 ± 43	17,6 ± 0,2	< LD	53,8 ± 1,1

Tabela 14. Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos coletadas em 26 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco na 2ª amostragem.

Ponto	DATA	[As] mg.kg ⁻¹	[Cd] mg.kg ⁻¹	[Cr] mg.kg ⁻¹	[Cu] mg.kg ⁻¹	[Fe] mg.kg ⁻¹	[Hg] mg.kg ⁻¹	[Mn] mg.kg ⁻¹	[Ni] mg.kg ⁻¹	[Pb] mg.kg ⁻¹	[Zn] mg.kg ⁻¹
BP029	22/07/2008	4,14 ± 0,55	< LD	33,8 ± 0,6	12,6 ± 0,1	311777 ± 10376	0,13 ± 0,01	2252 ± 27	7,48 ± 0,03	33,6 ± 1,1	18,0 ± 0,5
BP036	24/07/2008	3,26 ± 0,20	< LD	42,5 ± 2,3	17,8 ± 0,7	238861 ± 16621	0,094 ± 0,002	2227 ± 18	12,4 ± 0,5	42,1 ± 2,3	25,1 ± 0,8
BP068	24/07/2008	5,77 ± 0,47	< LD	29,6 ± 0,5	53,8 ± 0,5	396659 ± 25157	0,065 ± 0,007	1750 ± 24	7,00 ± 0,30	40,4 ± 0,8	42,5 ± 0,1
BP084	21/07/2008	7,28 ± 0,57	< LD	41,5 ± 0,8	41,2 ± 1,0	93918 ± 4994	0,17 ± 0,02	2283 ± 98	24,7 ± 0,7	47,4 ± 2,2	67,4 ± 2,9
BP086	24/07/2008	2,65 ± 0,02	< LD	20,0 ± 0,7	13,2 ± 0,1	358488 ± 11988	0,091 ± 0,003	1441 ± 41	3,48 ± 0,07	35,2 ± 1,2	21,2 ± 0,5
BV142	14/10/2008	85,3 ± 0,6	< LD	56,0 ± 0,5	26,7 ± 0,6	166081 ± 2694	0,14 ± 0,03	1634 ± 21	18,4 ± 0,5	42,2 ± 0,4	57,6 ± 2,4
BV149	17/10/2008	29,7 ± 0,9	< LD	37,0 ± 0,4	15,1 ± 0,5	107164 ± 6473	0,077 ± 0,006	1402 ± 40	13,7 ± 0,1	40,6 ± 1,6	29,6 ± 0,5
BV156	13/10/2008	116 ± 3	< LD	72,6 ± 2,1	30,7 ± 0,7	227896 ± 18381	0,16 ± 0,01	1199 ± 68	21,9 ± 0,8	48,6 ± 2,0	71,1 ± 1,0
PT007	06/03/2008	< LD	< LD	18,2 ± 0,7	12,4 ± 0,1	52786 ± 2587	0,042 ± 0,006	358 ± 20	7,50 ± 0,40	40,3 ± 1,0	17,4 ± 0,2
PTE003	05/03/2008	4,87 ± 0,20	0,470 ± 0,002	44,1 ± 1,6	25,2 ± 0,1	58903 ± 4741	0,054 ± 0,006	3161 ± 66	12,6 ± 0,2	28,0 ± 2,6	213 ± 4
PTE005	05/03/2008	2,79 ± 0,28	2,39 ± 0,04	21,5 ± 0,3	33,2 ± 0,7	75115 ± 4444	0,077 ± 0,003	1025 ± 27	10,0 ± 0,2	66,6 ± 0,1	294 ± 14
PTE007	04/03/2008	1,78 ± 0,26	< LD	30,2 ± 0,4	12,4 ± 0,1	56287 ± 404	0,048 ± 0,001	983 ± 44	12,1 ± 0,2	36,1 ± 1,4	23,2 ± 0,4
PTE013	05/03/2008	6,11 ± 0,11	< LD	49,1 ± 2,6	14,3 ± 0,7	74057 ± 4248	0,055 ± 0,003	1075 ± 27	8,75 ± 0,12	31,1 ± 1,0	150 ± 3
PTE015	04/03/2008	3,93 ± 0,12	< LD	18,9 ± 0,3	18,9 ± 0,5	61868 ± 2776	0,054 ± 0,004	717 ± 41	7,45 ± 0,12	41,0 ± 1,9	52,5 ± 1,7
PTE023	06/03/2008	709 ± 64	< LD	48,1 ± 2,2	34,5 ± 0,7	105634 ± 4251	0,59 ± 0,03	848 ± 20	9,27 ± 0,22	14,1 ± 0,6	65,1 ± 2,0
PTE025	28/08/2008	2,31 ± 0,19	< LD	25,2 ± 0,9	19,1 ± 1,1	58964 ± 2918	0,043 ± 0,001	1714 ± 63	14,0 ± 0,5	36,4 ± 1,3	43,3 ± 0,3
PTE027	29/08/2008	2,85 ± 0,23	< LD	21,6 ± 0,9	16,4 ± 0,6	69350 ± 2155	0,028 ± 0,002	400 ± 21	7,16 ± 0,17	31,5 ± 1,8	25,7 ± 1,0
PTE029	06/03/2008	16,8 ± 0,3	< LD	40,4 ± 0,7	18,3 ± 0,2	51512 ± 334	< LD	901 ± 26	8,58 ± 0,15	< LD	55,1 ± 3,0
PTE031	06/03/2008	8,26 ± 0,68	< LD	29,7 ± 0,9	14,8 ± 0,2	76423 ± 740	0,048 ± 0,003	1236 ± 11	9,15 ± 0,52	33,4 ± 0,3	26,6 ± 0,5
PTE033	11/03/2008	3,73 ± 0,22	< LD	43,4 ± 0,4	12,7 ± 0,3	112703 ± 5989	0,039 ± 0,001	722 ± 10	10,9 ± 0,4	41,8 ± 1,6	20,1 ± 0,4
SF015	28/02/2008	< LD	1,19 ± 0,05	32,9 ± 0,4	13,6 ± 0,4	50012 ± 2018	0,049 ± 0,004	321 ± 9	8,03 ± 0,13	88,5 ± 3,7	872 ± 33
SF017	28/02/2008	1,23 ± 0,04	< LD	45,5 ± 0,9	12,8 ± 0,2	67179 ± 3548	< LD	676 ± 29	16,0 ± 0,4	34,4 ± 1,4	21,0 ± 0,6
SF019	28/11/2007	1,33 ± 0,22	< LD	44,9 ± 1,0	19,5 ± 0,3	81670 ± 1146	0,041 ± 0,001	986 ± 43	17,6 ± 0,4	36,5 ± 1,2	94,9 ± 4
SF027	29/11/2007	19,0 ± 1,0	< LD	48,9 ± 0,4	26,8 ± 0,3	97488 ± 3103	0,082 ± 0,005	1135 ± 37	16,6 ± 0,4	34,8 ± 0,1	75,6 ± 3,4
SF033	04/12/2007	5,45 ± 0,26	< LD	41,8 ± 0,5	17,1 ± 0,3	62344 ± 1818	0,089 ± 0,002	697 ± 25	11,4 ± 0,3	36,4 ± 0,2	32,9 ± 1,3
VG005	18/03/2008	< LD	< LD	41,7 ± 0,8	10,6 ± 0,5	78730 ± 2176	0,043 ± 0,001	570 ± 24	12,8 ± 0,4	28,2 ± 0,8	33,8 ± 1,2

Tabela 15. Teores pseudo-totais em amostras de sedimentos coletadas em 16 pontos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco na 3ª amostragem.

Ponto	DATA	[As] mg.kg ⁻¹	[Cd] mg.kg ⁻¹	[Cr] mg.kg ⁻¹	[Cu] mg.kg ⁻¹	[Fe] mg.kg ⁻¹	[Hg] mg.kg ⁻¹	[Mn] mg.kg ⁻¹	[Ni] mg.kg ⁻¹	[Pb] mg.kg ⁻¹	[Zn] mg.kg ⁻¹
PT007	29/08/2008	< LD	< LD	39,2 ± 0,4	12,3 ± 0,2	72924 ± 797	0,027 ± 0,003	732 ± 29	10,2 ± 0,1	27,6 ± 1,3	19,9 ± 0,3
PTE003	27/08/2008	2,65 ± 0,31	1,03 ± 0,07	40,6 ± 0,9	26,6 ± 0,4	81349 ± 5080	0,105 ± 0,007	782 ± 28	7,51 ± 0,04	46,5 ± 1,9	183 ± 7
PTE005	27/08/2008	4,26 ± 0,38	9,29 ± 0,03	39,2 ± 1,1	27,7 ± 0,5	91586 ± 374	0,085 ± 0,002	1127 ± 30	11,9 ± 0,3	132,3 ± 1,3	1071 ± 3
PTE007	26/08/2008	< LD	< LD	37,7 ± 0,3	10,9 ± 0,2	50303 ± 99	< LD	800 ± 27	8,44 ± 0,04	24,5 ± 1,5	20,8 ± 0,3
PTE013	20/11/2008	4,02 ± 0,11	< LD	35,3 ± 0,3	11,4 ± 0,3	73677 ± 2013	0,028 ± 0,003	406 ± 17	5,49 ± 0,46	65,4 ± 1,2	86 ± 2
PTE015	26/08/2008	3,04 ± 0,28	< LD	36,0 ± 0,3	23,0 ± 0,5	55153 ± 3079	0,028 ± 0,001	844 ± 31	7,63 ± 0,29	38,7 ± 2,2	128 ± 2
PTE023	28/08/2008	1116 ± 17	< LD	22,0 ± 0,6	58,3 ± 1,1	100139 ± 1752	0,613 ± 0,007	2017 ± 102	12,8 ± 0,4	12,6 ± 0,9	55,7 ± 0,6
PTE029	28/08/2008	22,3 ± 0,6	< LD	36,8 ± 0,6	15,6 ± 0,2	75662 ± 2485	0,082 ± 0,004	245 ± 19	6,40 ± 0,32	28,1 ± 0,2	26,2 ± 0,2
PTE031	29/08/2008	9,58 ± 0,28	< LD	38,7 ± 0,7	14,3 ± 0,4	89308 ± 1830	0,036 ± 0,002	1295 ± 19	8,12 ± 0,33	29,0 ± 1,4	35 ± 1
PTE033	29/08/2008	3,15 ± 0,03	< LD	43,8 ± 0,2	11,0 ± 0,4	60980 ± 952	< LD	949 ± 33	11,4 ± 0,1	25,9 ± 0,7	30,5 ± 0,9
SF015	15/05/2008	< LD	1,08 ± 0,01	39,9 ± 0,2	5,15 ± 0,08	45910 ± 1853	0,022 ± 0,003	211 ± 5	1,80 ± 0,16	54,4 ± 0,7	536 ± 22
SF017	15/05/2008	2,60 ± 0,19	< LD	69,5 ± 1,5	24,5 ± 0,2	91934 ± 1059	< LD	661 ± 20	28,8 ± 0,7	28,1 ± 1,4	43 ± 2
SF019	12/03/2008	1,84 ± 0,16	< LD	53,4 ± 0,9	16,4 ± 0,5	66253 ± 809	< LD	971 ± 47	15,0 ± 0,6	23,7 ± 1,1	55 ± 2
SF027	16/03/2008	15,5 ± 1,0	< LD	57,1 ± 0,6	13,3 ± 0,4	88646 ± 788	0,051 ± 0,003	1318 ± 26	13,9 ± 0,3	25,5 ± 2,0	47,2 ± 0,6
SF033	11/03/2008	11,9 ± 0,5	< LD	44,0 ± 2,2	7,50 ± 0,24	53435 ± 1769	0,042 ± 0,001	703 ± 28	6,79 ± 0,33	21,8 ± 0,1	18,0 ± 0,2
VG005	12/09/2008	2,79 ± 0,17	< LD	48,1 ± 1,5	12,0 ± 0,5	74139 ± 5000	0,029 ± 0,002	714 ± 17	10,3 ± 0,2	28,0 ± 1,0	33 ± 2

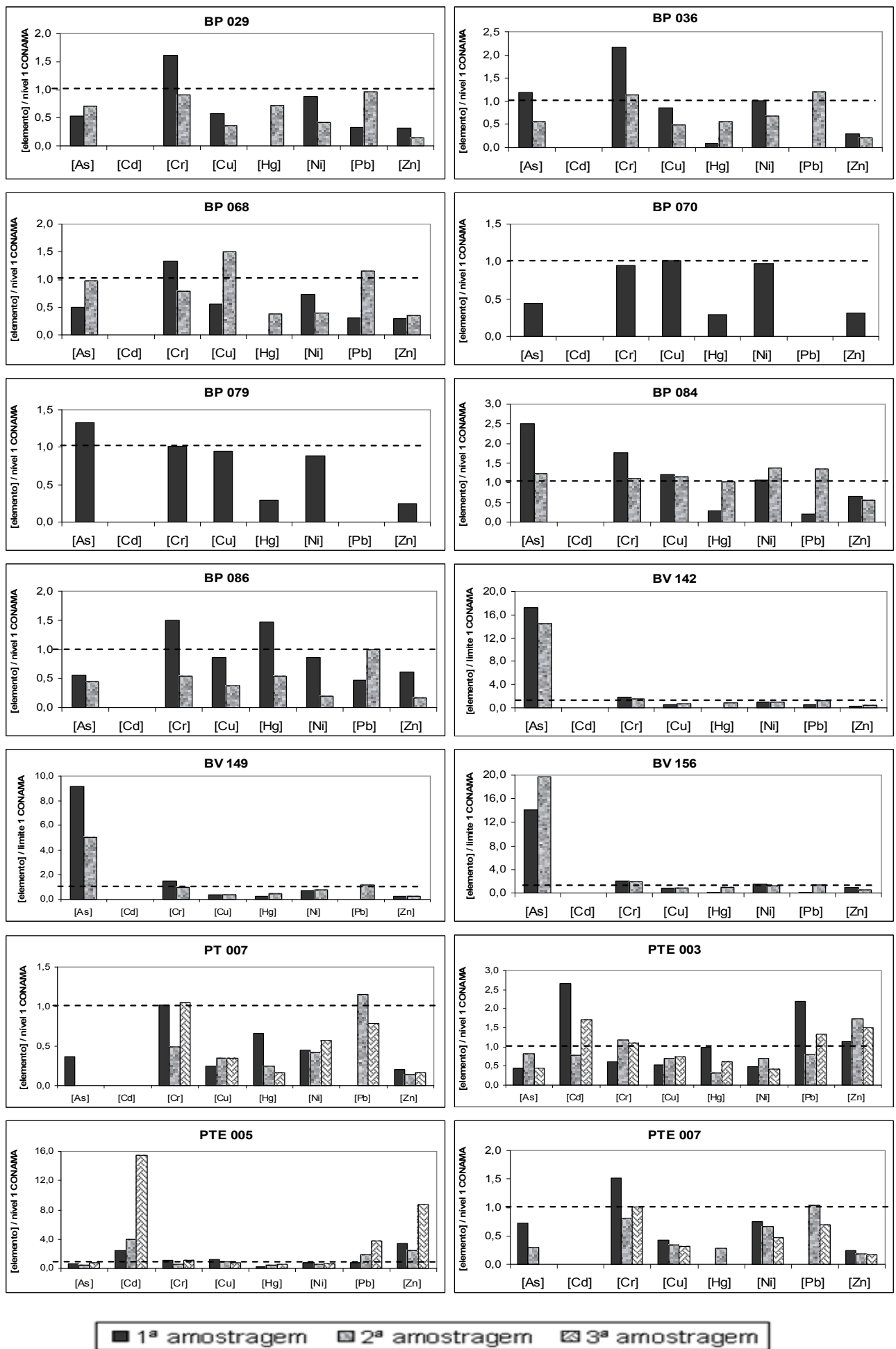


Figura 5. Comparação dos teores dos analitos medidos em amostras de sedimento com o limite nível 1 do CONAMA.

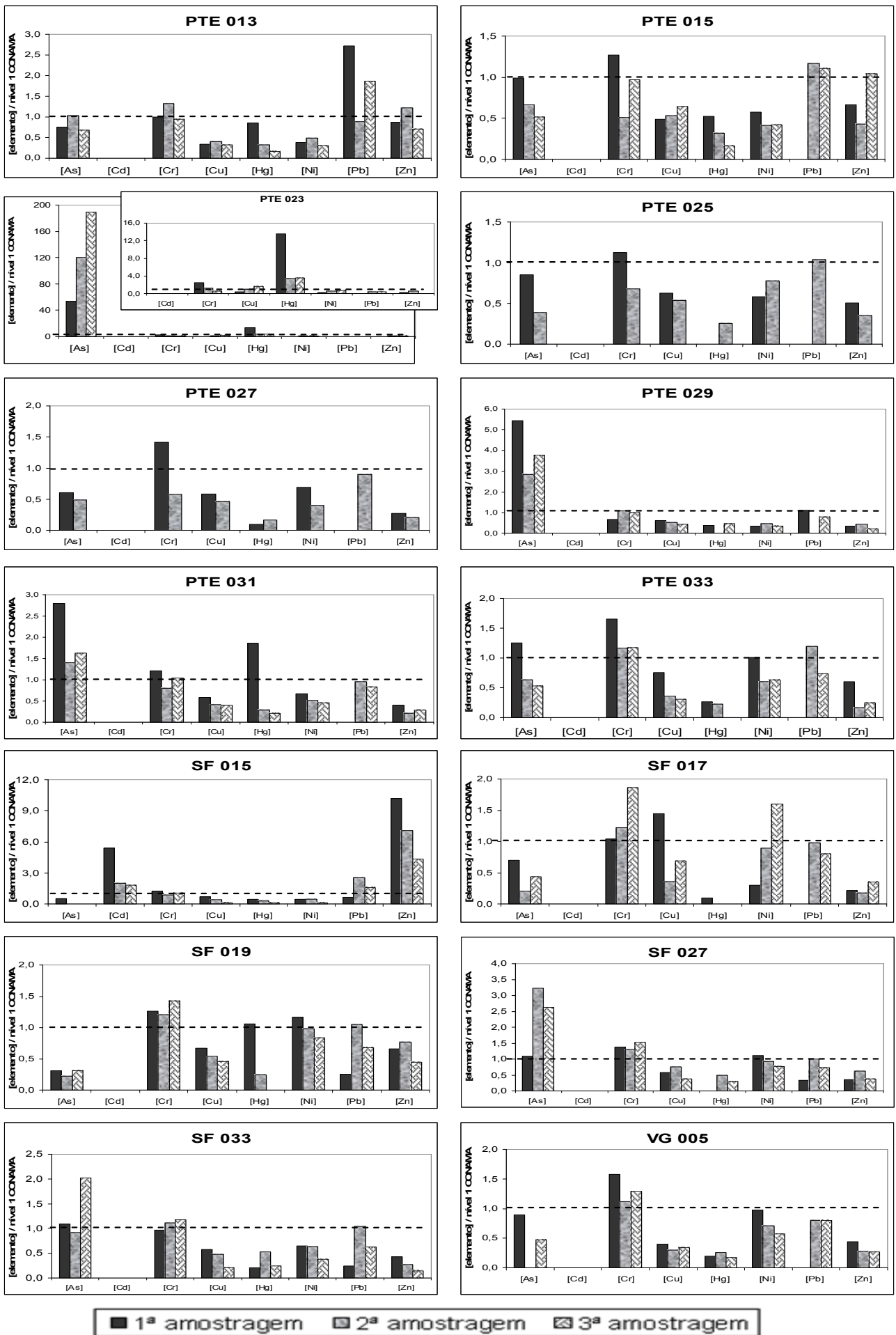


Figura 6. Comparação dos teores dos analitos medidos em amostras de sedimento com o limite nível 1 do CONAMA.

Para As, os pontos BP 036, BP 079, BP 084, BV 142, BV 149, BV 156, PTE 013, PTE 023, PTE 029, PTE 031, PTE 033, SF 027 e SF 033 apresentaram valores superiores ao nível 1 da legislação brasileira ($5,9 \text{ mg.kg}^{-1}$). Os pontos PTE 029 e SF 027 apresentaram concentrações que excederam o nível 2 (17 mg.kg^{-1}) em pelo menos uma coleta. Os pontos BV 142, BV 149, BV 156 e PTE 023 apresentaram concentrações acima do nível 2 em todas as coletas. Estes pontos ficam próximos a áreas de mineração de ouro exploradas há mais de um século. Geralmente o ouro encontra-se associado ao minério arsenopirita (FeAsS), o principal minério de arsênio, portanto, pode-se compreender a origem dos elevados valores encontrados.

Deschamps e colaboradores²⁶ fizeram medidas de arsênio em diversas matrizes no Quadrilátero Ferrífero e encontraram teores variando de 50 a 3200 mg.kg^{-1} em sedimentos do Rio das Velhas, em coletas realizadas entre 1998 e 1999. Os valores mais elevados foram observados em áreas próximas a depósitos de rejeitos de mineração de ouro. Os autores observaram grandes variações nas concentrações de arsênio ao longo dos cursos dos rios e também entre as campanhas de amostragem, no entanto, os valores médios permaneceram idênticos por um longo período, indicando aporte constante.

Para Cd, os pontos PTE 003, PTE 005 e SF 015 apresentaram teores acima do valor estabelecido pelo nível 1 do CONAMA ($0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$). O ponto PTE 003 superou o nível 1 em duas coletas, os outros dois pontos ultrapassaram o limite nas três coletas realizadas. Na terceira amostragem do ponto PTE 005, o teor de Cd determinado foi de $9,3 \text{ mg.kg}^{-1}$, superando o nível 2 do CONAMA ($3,5 \text{ mg.kg}^{-1}$). Próximos a estes três pontos (PTE 003 e PTE 005 – Vazante, e SF 015 – Três Marias) existem unidades de uma empresa de beneficiamento e extração de zinco em funcionamento. Geralmente, Cd é uma impureza da obtenção de zinco, pois é muito comum encontrá-lo associado aos minérios de zinco, devido às suas semelhanças químicas.

Para Cr, todos os pontos amostrados apresentaram no mínimo uma coleta acima do limite estabelecido pelo CONAMA, exceto o ponto BP 070. Observou-se que 70% das medidas de Cr efetuadas encontram-se na faixa entre os níveis 1 e 2 estipulados pela resolução do CONAMA, que são $37,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ e 90 mg.kg^{-1} , respectivamente. Segundo Matos e colaboradores³³ são comuns teores de cromo em solos até 60 mg.kg^{-1} . De forma geral, as medidas de

cromo na 1ª amostragem excederam o nível 1 da legislação, na 2ª amostragem apresentaram valores mais baixos e aumentaram novamente na 3ª amostragem. Ao contrário disto, os pontos PTE 003, PTE 013 e PTE 029 não seguiram este comportamento e a 2ª coleta foi a que apresentou os teores mais elevados. O PTE 023 foi o único ponto que apresentou concentração de cromo acima do limite nível 2 na primeira coleta e nas amostragens seguintes, concentrações decrescentes. Os pontos SF 017 e SF 033 apresentaram aumento contínuo no teor de cromo. Diversas são as fontes de introdução de cromo no ambiente: atividades metalúrgicas, produção de ligas metálicas, fabricação de corantes e tintas, usos em curtumes e preservação da madeira.

Para Cu, os pontos BP 068, BP 070, BP 084, PTE 005, PTE 023 e SF 017 apresentaram valores acima do limite no nível 1 ($35,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) da legislação do CONAMA, sendo que o ponto BP 084 excedeu o limite nas duas coletas e os demais somente ultrapassaram o limite em uma única coleta. A amostra SF 017 apresentou concentração de cobre acima do limite na primeira amostragem, valor mais baixo na segunda e aumentou levemente na terceira. Os pontos BP 029, BP 036, BP 070 SF 015 e SF 033 apresentaram concentrações decrescentes da primeira para a terceira amostragem, já os pontos BP 068, BV 142 e PTE 023 apresentaram teores crescentes. Os demais pontos apresentaram teores de cobre semelhantes em todas as amostragens.

Para Hg, os pontos BP 084, PTE 023, PTE 031 e SF 019 apresentaram teores acima do nível 1 ($0,17 \text{ mg.kg}^{-1}$) do CONAMA. O ponto PTE 023 apresentou teores de Hg acima do nível 2 ($0,486 \text{ mg.kg}^{-1}$) nas três coletas realizadas. O ponto PTE 023 está localizado no Córrego Rico, a jusante da cidade de Paracatu, onde são desenvolvidas atividades de extração de ouro desde o século XVIII.

Windmöller e colaboradores⁷² efetuaram medidas de Hg em 30 amostras de sedimentos do Quadrilátero Ferrífero, próximo às cidades de Mariana e Ouro Preto, no período de outubro/2002 a março/2003. As amostras foram submetidas a um procedimento de determinação de mercúrio total por CV AAS. Os autores obtiveram concentrações de Hg variando de $0,05$ a $1,10 \text{ mg.kg}^{-1}$, mesmo em pontos de coleta que correspondem a áreas de garimpo ativas. Os baixos teores encontrados podem ser decorrentes das características das amostras, as quais apresentaram predomínio da textura arenosa e baixos

conteúdos de MO (< 2,0%), de acordo com dados de caracterização físico-química apresentados.

Para Ni, oito pontos estão acima do limite 1 (18 mg.kg^{-1}) estabelecido pelo CONAMA (BP 036, BP 084, BV 142, BV 156, PTE 033, SF 017, SF 019 e SF 027). Os pontos BP 084, BV 142, BV 156 excederam o nível 1 nas 2 coletas.

Com relação ao Pb, dezenove pontos (BP 036, BP 068, BP 084, BP 086, BV 142, BV 149, BV 156, PT 007, PTE 003, PTE 005, PTE 007, PTE 013, PTE 015, PTE 025, PTE 029, PTE 033, SF 015, SF 019 e SF 033) apresentaram no mínimo 1 coleta com concentração superior ao nível 1 do CONAMA (35 mg.kg^{-1}). Nos pontos PTE 005 e PTE 013 foram medidos teores de Pb acima do nível 2 ($91,3 \text{ mg.kg}^{-1}$) em amostragem efetuada no período seco. De forma geral, ao comparar sazonalmente, os valores mais elevados de chumbo foram encontrados em períodos mais secos.

Para Zn, os pontos PTE 003, PTE 005, PTE 013, PTE 015 e SF 015 excederam o limite 1 do CONAMA (123 mg.kg^{-1}). Os pontos PTE 003, PTE 005 e SF 015 superaram os valores estabelecidos pela legislação nas três coletas, com valores acima do nível 2 (315 mg.kg^{-1}). Os pontos PTE 003, PTE 005 e SF 015 ficam próximos de unidades de mineração de zinco, conforme citado anteriormente. Os pontos BP 029, BP 036, BP 084, BP 086, BV 156, PTE 013, PTE 023 e PTE 029 apresentaram as mais altas concentrações de Zn no período chuvoso. Já os teores de Zn nos pontos BP 068, BV 142, PT 007, PTE 003, PTE 005, PTE 015, PTE 031, PTE 033, SF 017, SF 019 e SF 033 foram mais altos no período seco. Pode-se supor que o motivo destes elevados teores em período chuvoso sejam decorrentes de fenômenos de lixiviação.

Os teores de Fe medidos variaram de 2,7% a 43%. Os teores de manganês medidos variaram de 211 mg.kg^{-1} a 6178 mg.kg^{-1} . Os resultados obtidos para Fe e Mn foram pouco homogêneos entre os diferentes períodos de coleta. Ferro e manganês são constituintes naturais das amostras e seus teores foram sensivelmente maiores nas amostras pertencentes à sub-bacia do Paraopeba e Velhas, as quais se localizam na região do Quadrilátero Ferrífero ou em áreas vizinhas a ela.

A Figura 7 ilustra a distribuição dos elementos que apresentaram resultados superiores aos valores estipulados pela Resolução 344/2004 do CONAMA.

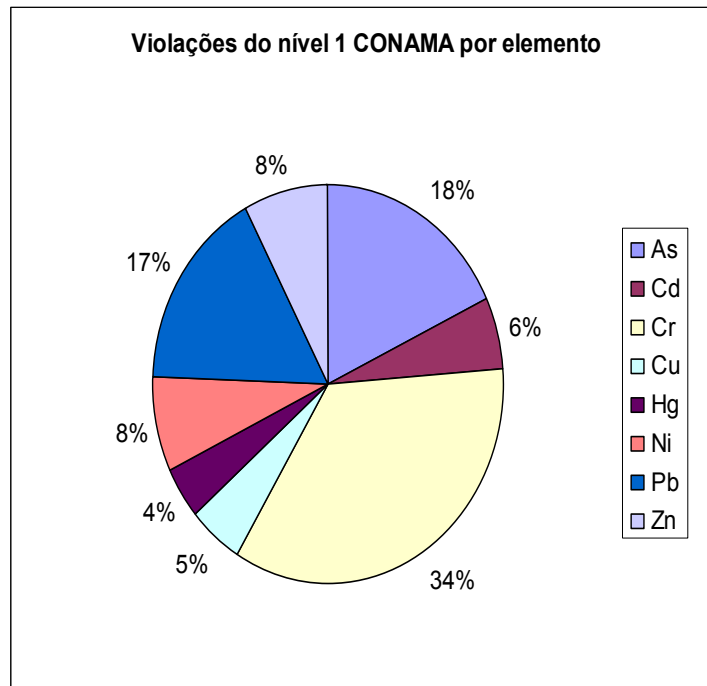


Figura 7. Distribuição percentual da incidência de violações do nível 1 da Resolução 344/2004 do CONAMA para amostras de sedimentos da Bacia do Rio São Francisco.

Os elementos que mais frequentemente excederam os limites estabelecidos pela legislação brasileira foram As, Cr e Pb. Ressalta-se que As e Pb são tóxicos, e que, Cr, na forma hexavalente, também apresenta elevada toxicidade para os seres vivos.

Oliveira⁷ determinou Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em água e sedimentos entre 2003 e 2006 em pontos da Bacia do Rio São Francisco, próximos à represa de Três Marias e encontrou para cromo, teores variando de 16 a 142 mg.kg⁻¹. Obteve também altos valores para Cd (0,55 a 19 mg.kg⁻¹) e Zn (9 a 3705 mg.kg⁻¹). Os resultados foram comparados com estudos anteriores para a mesma região, para avaliação do efeito da presença da mineradora de zinco presente na área desde 1956. Para Cu, os teores variaram entre 6 e 112 mg.kg⁻¹, para Ni, variaram entre 6 e 26 mg.kg⁻¹; e, para Pb entre 11 e 380 mg.kg⁻¹. Foi observado que, os pontos mais próximos da mineradora apresentaram teores mais elevados para todos os metais e, ao comparar com dados de 1991, foram observadas reduções significativas das concentrações destes elementos, em decorrência de ações de preservação do meio ambiente.

Mozeto e colaboradores⁷⁸ determinaram As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se e Zn em água, sedimento e peixes coletados na Represa de Três Marias no

período entre junho/2005 e janeiro/2006. Para água, foram encontradas violações para os elementos Mn e Zn em 17% das amostras no período seco e em todas no período chuvoso. Quanto à análise de sedimento, alguns pontos amostrados apresentaram violações para As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, sendo as infrações mais significativas para Cd, Hg, Pb e Zn. Para Cd, foram medidos teores de até 126 mg.kg^{-1} , o que corresponde a 36 vezes o limite de nível 2 do CONAMA. Para Hg, foram encontrados teores de até $2,5 \text{ mg.kg}^{-1}$. Para Pb, foram encontrados teores de até 663 mg.kg^{-1} , aproximadamente 7 vezes o nível 2 do CONAMA. E para Zn, foram obtidos teores de até 18467 mg.kg^{-1} , quase 60 vezes o nível 2 do CONAMA.

Veado e colaboradores⁷⁹ determinaram Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Th e Zn em amostras de água, sedimento, forragem e peixes provenientes da sub-bacia do Rio das Velhas. Foram coletadas amostras em três tipos de áreas: regiões livres de atividades antrópicas, áreas sob influência de atividades de mineração e zonas rurais, com atividades agropastoris. As concentrações mais elevadas para as amostras de água e sedimentos foram encontradas nas regiões influenciadas por atividades minerárias. Para as amostras de águas e sedimentos foram observados valores superiores ao nível 1 do CONAMA para os elementos As, Co, Cr e Cu.

Alguns pontos de amostragem demonstraram maiores impactos ambientais. Os pontos BV 142, BV 149 e BV 156, pertencentes à sub-bacia do Rio das Velhas apresentaram concentrações de arsênio variando de 9 a 17 vezes maiores que o nível 1 estabelecido pela Resolução 344/2004 do CONAMA. Já os pontos PTE 005 e SF 015 sofrem maior impacto devido aos teores elevados de cádmio e zinco. Para Cd, as medidas foram cerca de 2 a 15 vezes maiores que o nível 1, e, para Zn, 2 a 10 superiores. O ponto PTE 023 apresentou altos valores de arsênio e mercúrio. Para As, na terceira coleta a concentração foi cerca de 190 vezes maior que o valor estipulado pela legislação e para Hg, o valor medido foi quase 14 vezes superior ao nível 1, porém na primeira coleta. Nos pontos BV 142, BV 149 e BV 156, PTE 005, PTE 023 e o SF 015 a atividade que mais contribui para a degradação é a mineração. No caso dos pontos BVs, a contaminação ocorre de forma indireta, já que estes pontos localizam-se fora da área de influência da mineração na

sub-bacia do Rio das Velhas, porém através de fenômenos de lixiviação, os contaminantes foram transportados a distâncias maiores, como se pode constatar com os resultados aqui encontrados. Os trabalhos acima citados também encontraram resultados que demonstram que a proximidade a áreas de mineração está intimamente relacionada com a elevação dos teores de contaminantes.

No entanto, pode-se observar que os resultados apresentados neste trabalho são inferiores aos obtidos em trabalhos anteriores na mesma região, ainda que, alguns pontos apresentem teores que excedam os valores estipulados pela legislação. Isto se deve provavelmente a ações de monitoramento e de órgãos de fiscalização, demonstrando que o controle apresenta efeitos positivos na redução da poluição ambiental.

5.3.2 Extração sequencial segundo procedimento BCR

A presença de elementos traço em níveis superiores aos estabelecidos pela legislação em alguns pontos avaliados pode representar um problema ambiental. Para melhor inferir sobre a disponibilidade dos mesmos para o curso d'água, foram selecionadas algumas amostras de características, teores pseudo-totais e localização distintos de forma a representar a área total estudada. Doze pontos amostrados (BP 036, BP 084, BV 142, BV 149, BV 156, PT 007, PTE 003, PTE 005, PTE 023, SF 015, SF 019 e SF 033) foram submetidos a um procedimento de extração sequencial, o qual pode fornecer informações sobre o sítio de ligação destes metais nos sedimentos e assim, possibilitar estimativas sobre mobilidade e disponibilidade dos mesmos para a água.

Os resultados para a extração sequencial das amostras PT 007 e PTE 023 nas três frações granulométricas são apresentados na Tabela 16. Estes resultados mostraram que as concentrações medidas diminuíram com o aumento do tamanho de partículas. Em muitos casos, os teores dos analitos encontram-se abaixo do limite de detecção. Os elementos Cd, Hg, Ni e Pb não foram incluídos na Tabela 16 porque em todas as etapas da extração sequencial, os teores presentes foram inferiores ao LD. Com base na maior

importância da fração < 0,063 mm ^{76,77} somente esta fração granulométrica foi avaliada nos estudos seguintes.

Tabela 16. Concentrações de As, Cr, Cu, Fe, Mn e Zn (mg.kg⁻¹) empregando extração sequencial BCR comparada à extração pseudo-total para as amostras PT 007 e PTE 023 em três frações granulométricas.

Ponto	Fração	Trocável	Redutível	Oxidável	"Soma"	%	Pseudo-Total	
As	< 0,063mm	< LD	< LD	0,15 ± 0,02	0,15 ± 0,02	7,0	2,15 ± 0,02	
	PT007	0,063mm - 2mm	< LD	< LD	0,16 ± 0,02	0,16 ± 0,02	6,7	2,39 ± 0,12
	> 2mm	< LD	< LD	0,16 ± 0,01	0,16 ± 0,01	7,4	2,15 ± 0,35	
PTE023	< 0,063mm	2,70 ± 0,05	< LD	0,45 ± 0,02	3,15 ± 0,05	1,0	319 ± 21	
	0,063mm - 2mm	1,60 ± 0,30	< LD	0,38 ± 0,04	2,00 ± 0,30	0,3	731 ± 30	
	> 2mm	0,58 ± 0,06	< LD	0,28 ± 0,01	0,86 ± 0,06	0,2	461 ± 6	
Cr	< 0,063mm	44,7 ± 0,7	< LD	40,1 ± 2,7	84,8 ± 2,8	88,6	95,7 ± 0,4	
	PT007	0,063mm - 2mm	37,7 ± 3,3	< LD	32,3 ± 3,0	70,0 ± 4,5	54,0	130 ± 3
	> 2mm	33,6 ± 1,0	< LD	24,7 ± 1,9	58,3 ± 2,1	44,1	132 ± 5	
PTE023	< 0,063mm	31,0 ± 10,2	< LD	24,0 ± 1,1	55,0 ± 10,0	58,5	94,0 ± 1,4	
	0,063mm - 2mm	32,3 ± 2,3	< LD	22,4 ± 1,1	54,7 ± 2,6	42,0	130 ± 21	
	> 2mm	29,9 ± 0,7	< LD	20,8 ± 0,5	50,7 ± 0,87	47,4	107 ± 5	
Cu	< 0,063mm	< LD	< LD	15,4 ± 0,6	15,4 ± 0,6	176,8	8,7 ± 0,7	
	PT007	0,063mm - 2mm	< LD	< LD	-	-	< LD	
	> 2mm	< LD	< LD	< LD	-	-	< LD	
PTE023	< 0,063mm	< LD	< LD	36,9 ± 0,3	36,9 ± 0,3	277,4	13,3 ± 2,4	
	0,063mm - 2mm	< LD	< LD	6,64 ± 0,56	6,64 ± 0,56	-	< LD	
	> 2mm	< LD	< LD	< LD	-	-	< LD	
Fe	< 0,063mm	75 ± 2	7730 ± 363	212 ± 12	8017 ± 363	9,9	27246 ± 2665	
	PT007	0,063mm - 2mm	28 ± 2	1346 ± 33	175 ± 13	1549 ± 36	2,3	29529 ± 3748
	> 2mm	18 ± 3	306 ± 193	13 ± 3	337 ± 193	1,1	31853 ± 8557	
PTE023	< 0,063mm	38 ± 4	4798 ± 460	171 ± 1	5007 ± 460	18,4	81312 ± 5008	
	0,063mm - 2mm	12 ± 3	5114 ± 138	222 ± 34	5348 ± 143	18,1	67803 ± 6667	
	> 2mm	< LD	2156 ± 754	72 ± 8	2228 ± 754	7,0	29923 ± 7015	
Mn	< 0,063mm	675 ± 46	370 ± 13	50 ± 4	1095 ± 48	115,4	949 ± 30	
	PT 007	0,063mm - 2mm	134 ± 18	625 ± 8	75 ± 13	834 ± 24	86,1	969 ± 70
	> 2mm	239 ± 20	242 ± 24	77 ± 11	558 ± 33	56,1	995 ± 54	
PTE 023	< 0,063mm	1948 ± 67	1406 ± 74	92 ± 8	3446 ± 100	117,5	2933 ± 58	
	0,063mm - 2mm	164 ± 10	186 ± 21	42 ± 2	392 ± 23	92,0	426 ± 5	
	> 2mm	35 ± 1	57 ± 6	34 ± 3	126 ± 7	68,9	183 ± 1	
Zn	< 0,063mm	24,8 ± 1,6	12,4 ± 0,3	0,75 ± 0,11	38,0 ± 1,6	154,33	24,6 ± 0,6	
	PT 007	0,063mm - 2mm	0,95 ± 0,25	8,31 ± 0,97	< LD	9,26 ± 1,00	52,82	17,5 ± 0,7
	> 2mm	4,85 ± 0,08	4,18 ± 0,40	< LD	9,03 ± 0,41	43,02	21,0 ± 3,8	
PTE 023	< 0,063mm	56,2 ± 1,4	25,9 ± 2,6	1,64 ± 0,07	83,7 ± 3,0	212,57	35,9 ± 1,8	
	0,063mm - 2mm	3,32 ± 0,17	4,03 ± 0,15	< LD	7,35 ± 0,23	51,18	14,4 ± 0,9	
	> 2mm	< LD	< LD	< LD	-	-	4,56 ± 1,43	

A Tabela 17 e as Figuras 8 e 9 apresentam os resultados encontrados para as amostras analisadas após o procedimento de extração sequencial BCR para tamanhos de partículas menores que 0,063 mm.

A primeira etapa do BCR, a qual utiliza ácido acético como extrator é denominada etapa trocável ou solúvel em ácido. Esta etapa é capaz de extrair os metais que são precipitados como carbonatos, sendo susceptível a mudanças de pH. De forma geral, foi observado que os elementos Cd (83 a 139%) e Zn (18 a 156%) foram lixiviados em maior percentual nesta etapa. Segundo Accioly e Siqueira³⁰, os elementos Cd e Zn são os elementos mais disponíveis para as plantas.

Para Cu e Mn, os percentuais variaram de <LD a 31% e 15 a 71%, respectivamente. Para As, apenas as amostras BV 142, BV 156 e PTE 023, apresentaram percentuais de extração e estes valores foram < 7%. Para Cr, apenas duas amostras apresentaram lixiviação na etapa trocável, PT 007 (46,7%) e PTE 023 (23,8%). Para Ni, a soma dos percentuais extraídos no procedimento sequencial foi inferior ao teor medido no procedimento pseudo-total, porém a lixiviação observada para este elemento ocorreu principalmente nesta etapa (14,5 a 42,5%). Na etapa trocável ou solúvel em ácido são solubilizados os elementos mais facilmente lixiviáveis, e, portanto, os mais disponíveis para o meio aquático.

A segunda etapa do BCR, denominada etapa redutível, na qual se emprega cloridrato de hidroxilamina, ocorre a disponibilização dos metais associados aos óxidos de ferro e manganês, que podem ser dissolvidos por alterações no potencial redox. Arsênio apresentou percentuais de disponibilização nesta etapa (8 a 28%) maiores que nas outras etapas seqüenciais. Os elementos Cd (9 a 42%), Cu (<LD a 52%), Mn (5 a 95%), Pb (83 a > 100%) e Zn (15 a 72%) apresentaram altos valores de extração nesta etapa. Para Fe, os teores nesta etapa embora baixos (2 - 21%) foram superiores aos medidos nas etapas trocável e oxidável. Ferro apresentou maior percentual na etapa residual.

Tabela 17. Concentrações e recuperações empregando extração sequencial BCR comparada à extração pseudo-total.

	DATA DA COLETA	Trocável	Redutível	Oxidável	Residual	"Soma"	%	Pseudo-Total	
As	BP036	11/02/2008	< LD	< LD	< LD	7,36 ± 0,41	7,36 ± 0,41	96,7	7,61 ± 0,19
	BP084	06/02/2008	< LD	< LD	< LD	14,0 ± 0,8	14,0 ± 0,8	94,1	14,9 ± 0,5
	BV142	29/01/2008	7,15 ± 0,59	28,1 ± 2,4	< LD	57,5 ± 1,2	92,7 ± 2,8	91,1	102 ± 3
	BV149	01/02/2008	< LD	8,51 ± 0,62	< LD	38,7 ± 2,9	47,2 ± 3,0	87,5	53,9 ± 1,9
	BV156	28/01/2008	3,12 ± 0,24	12,7 ± 1,1	< LD	60,2 ± 2,3	76,0 ± 2,6	91,7	82,9 ± 0,9
	PT007	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	-	-		2,15 ± 0,02
	PTE003	05/03/2008	< LD	< LD	< LD	3,35 ± 0,16	3,35 ± 0,16	68,8	4,87 ± 0,20
	PTE005	05/09/2007	< LD	< LD	< LD	3,43 ± 0,42	3,43 ± 0,42	88,0	3,90 ± 0,32
	PTE023	06/09/2007	2,70 ± 0,05	< LD	0,45 ± 0,02	-	3,15 ± 0,05	1,0	319 ± 21
	SF015	15/11/2007	< LD	< LD	< LD	2,18 ± 0,11	2,18 ± 0,11	69,7	3,13 ± 0,06
	SF019	12/09/2007	< LD	< LD	< LD	1,87 ± 0,02	1,87 ± 0,02	100,5	1,86 ± 0,07
SF033	18/09/2007	< LD	0,50 ± 0,06	< LD	5,85 ± 0,58	6,35 ± 0,58	99,2	6,40 ± 0,50	
Cd	BP036	11/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	BP084	06/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	BV142	29/01/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	BV149	01/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	BV156	28/01/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	PT007	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	PTE003	05/03/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,470 ± 0,002
	PTE005	05/09/2007	2,02 ± 0,01	0,62 ± 0,02	0,024 ± 0,002	< LD	2,66 ± 0,02	182,3	1,46 ± 0,01
	PTE023	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	SF015	15/11/2007	2,69 ± 0,04	0,30 ± 0,02	0,083 ± 0,006	< LD	3,08 ± 0,05	94,7	3,25 ± 0,11
	SF019	12/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
SF033	18/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD	
Cr	BP036	11/02/2008	< LD	< LD	< LD	58,5 ± 0,5	58,5 ± 0,5	72,4	80,7 ± 2,2
	BP084	06/02/2008	< LD	< LD	< LD	31,8 ± 2,8	31,8 ± 2,8	48,5	65,6 ± 1,7
	BV142	29/01/2008	< LD	< LD	< LD	51,0 ± 5,0	51,0 ± 5,0	76,8	66,4 ± 1,3
	BV149	01/02/2008	< LD	< LD	< LD	26,4 ± 1,9	26,4 ± 1,9	46,3	56,9 ± 3,3
	BV156	28/01/2008	< LD	< LD	< LD	59,7 ± 0,2	59,7 ± 0,2	78,7	75,9 ± 2,5
	PT007	06/09/2007	44,7 ± 0,7	< LD	40,1 ± 2,7	-	84,7 ± 2,8	85,6	95,7 ± 0,4
	PTE003	05/03/2008	< LD	< LD	< LD	20,6 ± 0,1	20,6 ± 0,1	46,8	44,1 ± 1,6
	PTE005	05/09/2007	< LD	< LD	< LD	19,0 ± 2,1	19,0 ± 2,1	45,1	41,8 ± 2,6
	PTE023	06/09/2007	31,0 ± 1,0	< LD	24,0 ± 1,1	-	55,0 ± 1,1	42,7	130,4 ± 0,9
	SF015	15/11/2007	< LD	< LD	< LD	12,3 ± 0,5	12,3 ± 0,5	26,9	45,8 ± 2,1
	SF019	12/09/2007	< LD	< LD	< LD	18,0 ± 1,4	18,0 ± 1,4	38,0	47,0 ± 2,0
SF033	18/09/2007	< LD	< LD	< LD	10,0 ± 1,0	10,0 ± 1,0	26,8	36,3 ± 2,9	
Cu	BP036	11/02/2008	5,78 ± 0,13	12,1 ± 0,6	< LD	20,3 ± 0,4	38,16 ± 0,69	123,7	30,9 ± 0,2
	BP084	06/02/2008	7,69 ± 0,32	22,6 ± 0,9	13,9 ± 0,3	27,4 ± 0,1	71,64 ± 0,95	164,8	43,5 ± 0,5
	BV142	29/01/2008	1,31 ± 0,10	2,73 ± 0,03	4,69 ± 0,44	12,8 ± 1,0	21,51 ± 1,13	116,8	18,4 ± 0,5
	BV149	01/02/2008	< LD	2,59 ± 0,08	4,20 ± 0,20	9,12 ± 0,07	15,91 ± 0,23	113,8	14,0 ± 0,5
	BV156	28/01/2008	2,41 ± 0,15	4,95 ± 0,38	12,6 ± 1,2	17,1 ± 0,6	37,01 ± 1,42	130,6	28,4 ± 0,2
	PT007	06/09/2007	< LD	< LD	15,4 ± 0,6	-	15,38 ± 0,58	177,4	8,67 ± 0,71
	PTE003	05/03/2008	< LD	0,31 ± 0,03	5,26 ± 0,50	9,69 ± 0,55	15,26 ± 0,74	60,6	25,2 ± 0,07
	PTE005	05/09/2007	13,7 ± 0,4	12,9 ± 0,6	44,7 ± 0,9	30,4 ± 0,6	101,66 ± 1,32	230,3	44,2 ± 0,4
	PTE023	06/09/2007	< LD	< LD	36,9 ± 0,30	-	36,90 ± 0,30	278,5	13,3 ± 2
	SF015	15/11/2007	6,76 ± 0,37	5,66 ± 0,18	17,7 ± 0,6	8,59 ± 0,83	38,72 ± 1,09	148,9	26,0 ± 0,4
	SF019	12/09/2007	1,66 ± 0,13	1,83 ± 0,09	7,26 ± 0,02	17,6 ± 0,4	28,36 ± 0,39	118,6	23,9 ± 0,2
SF033	18/09/2007	< LD	0,77 ± 0,04	0,95 ± 0,10	8,60 ± 0,28	10,32 ± 0,30	50,1	20,6 ± 0,5	
Fe	BP036	11/02/2008	30,5 ± 0,4	8092 ± 694	17 ± 2	241878 ± 16660	250017 ± 16674	70,8	353322 ± 15059
	BP084	06/02/2008	18 ± 1	8659 ± 75	54 ± 3	48606 ± 1470	57337 ± 1472	101,1	56715 ± 2175
	BV142	29/01/2008	69 ± 6	3769 ± 98	64,0 ± 0,7	191722 ± 16478	195624 ± 16478	90,4	216361 ± 9398
	BV149	01/02/2008	10 ± 1	1938 ± 183	53 ± 0,4	89704 ± 2366	91706 ± 2373	107,3	85436 ± 4651
	BV156	28/01/2008	13,6 ± 0,1	3510 ± 159	102 ± 3	157827 ± 1571	161453 ± 1579	74,5	216702 ± 3321
	PT007	06/09/2007	72 ± 3	4996 ± 460	163 ± 18	-	5237 ± 461	19,2	27246 ± 2665
	PTE003	05/03/2008	71 ± 1	8580 ± 581	93 ± 1	48446 ± 2367	57190 ± 2437	97,1	58903 ± 4741
	PTE005	05/09/2007	7,6 ± 0,4	11010 ± 105	44,6 ± 0,5	60597 ± 3174	71659 ± 3176	103,7	69122 ± 908
	PTE023	06/09/2007	80 ± 2	7345 ± 268	218 ± 17	-	7644 ± 268	9,4	81312 ± 5008
	SF015	15/11/2007	26 ± 2	5705 ± 79	56 ± 3	62607 ± 3360	68394 ± 3361	107,4	63896 ± 2372
	SF019	12/09/2007	91 ± 5	10047 ± 355	83 ± 6	49672 ± 3794	59893 ± 3811	124,2	48223 ± 1949
SF033	18/09/2007	4,4 ± 0,2	2388 ± 123	27,6 ± 0,8	33406 ± 1994	35826 ± 1998	70,7	50642 ± 238	

Continuação Tabela 17. Concentrações e recuperações empregando extração sequencial BCR comparada à extração pseudo-total.

		DATA DA COLETA	Trocável	Redutível	Oxidável	Residual	"Soma"	%	Pseudo-Total
Hg	BP036	11/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,015 ± 0,002
	BP084	06/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,050 ± 0,006
	BV142	29/01/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	BV149	01/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,047 ± 0,003
	BV156	28/01/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,018 ± 0,001
	PT007	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,11 ± 0,01
	PTE003	05/03/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,054 ± 0,006
	PTE005	05/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,030 ± 0,002
	PTE023	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		2,3 ± 0,1
	SF015	15/11/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,082 ± 0,003
	SF019	12/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,18 ± 0,01
	SF033	18/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,036 ± 0,003
Mn	BP036	11/02/2008	802 ± 61	2740 ± 145	40 ± 2	293 ± 28	3875 ± 159	90,1	4302 ± 25
	BP084	06/02/2008	1180 ± 57	3794 ± 212	134 ± 11	172 ± 5	5279 ± 220	103,7	5090 ± 473
	BV142	29/01/2008	1338 ± 32	393 ± 16	85 ± 3	223 ± 19	2039 ± 41	87,4	2332 ± 69
	BV149	01/02/2008	307 ± 18	711 ± 9	51 ± 2	106 ± 9	1175 ± 22	76,3	1541 ± 54
	BV156	28/01/2008	1094 ± 13	822 ± 30	76 ± 5	277 ± 6	2270 ± 33	83,2	2730 ± 116
	PT007	06/09/2007	675 ± 46	370 ± 13	50 ± 4	-	1095 ± 48	115,4	949 ± 30
	PTE003	05/03/2008	489 ± 34	147 ± 8	11,6 ± 0,4	74 ± 1	721 ± 35	22,8	3161 ± 66
	PTE005	05/09/2007	965 ± 30	1651 ± 30	77 ± 3	121 ± 4	2814 ± 43	162,5	1732 ± 105
	PTE023	06/09/2007	1948 ± 67	1406 ± 74	91 ± 8	-	3446 ± 745	117,5	2933 ± 58
	SF015	15/11/2007	545 ± 28	846 ± 22	38,7 ± 0,2	57 ± 3	1486 ± 36	91,7	1620 ± 53
	SF019	12/09/2007	711 ± 39	578 ± 11	50 ± 4	214 ± 3	1554 ± 41	115,1	1350 ± 7
	SF033	18/09/2007	323 ± 6	363 ± 3	26 ± 1	106 ± 2	819 ± 7	81,6	1004 ± 22
Ni	BP036	11/02/2008	4,28 ± 0,15	< LD	< LD	< LD	4,28 ± 0,15	23,4	18,3 ± 0,2
	BP084	06/02/2008	5,90 ± 0,10	1,32 ± 0,14	< LD	< LD	7,22 ± 0,17	37,7	19,1 ± 0,4
	BV142	29/01/2008	4,68 ± 0,25	< LD	< LD	< LD	4,68 ± 0,25	25,7	18,2 ± 0,1
	BV149	01/02/2008	3,49 ± 0,14	< LD	< LD	< LD	3,49 ± 0,14	28,1	12,4 ± 0,3
	BV156	28/01/2008	6,52 ± 0,06	2,08 ± 0,17	3,21 ± 0,12	6,54 ± 0,37	18,4 ± 0,4	67,5	27,2 ± 0,4
	PT007	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	-	-	-	11,2 ± 0,4
	PTE003	05/03/2008	3,48 ± 0,09	< LD	< LD	< LD	3,48 ± 0,09	27,7	12,6 ± 0,2
	PTE005	05/09/2007	6,30 ± 0,34	1,41 ± 0,08	< LD	< LD	7,71 ± 0,35	52,1	14,8 ± 1,0
	PTE023	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	-	-	-	13,7 ± 0,1
	SF015	15/11/2007	3,04 ± 0,04	< LD	< LD	< LD	3,04 ± 0,04	36,7	8,30 ± 0,05
	SF019	12/09/2007	3,04 ± 0,12	< LD	< LD	2,51 ± 0,23	5,55 ± 0,26	26,5	20,9 ± 0,1
	SF033	18/09/2007	2,39 ± 0,08	< LD	< LD	< LD	2,39 ± 0,08	20,4	11,7 ± 0,3
Pb	BP036	11/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	BP084	06/02/2008	< LD	12,0 ± 0,8	< LD	10,2 ± 0,8	22,2 ± 1,1	293,9	7,5 ± 0,1
	BV142	29/01/2008	< LD	< LD	< LD	13,9 ± 0,7	13,9 ± 0,7	81,4	17 ± 2
	BV149	01/02/2008	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	BV156	28/01/2008	< LD	< LD	< LD	9,31 ± 0,42	9,31 ± 0,42	144,8	6,4 ± 0,6
	PT007	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		0,9 ± 0,2
	PTE003	05/03/2008	< LD	23,1 ± 0,4	< LD	19,4 ± 1,2	42,5 ± 1,2	152,1	28 ± 2
	PTE005	05/09/2007	< LD	70,6 ± 1,2	< LD	39,1 ± 1,3	110 ± 2	435,6	25,2 ± 0,1
	PTE023	06/09/2007	< LD	< LD	< LD	< LD	-		< LD
	SF015	15/11/2007	< LD	21,7 ± 1,3	< LD	11,5 ± 0,8	33,2 ± 1,5	142,9	23 ± 2
	SF019	12/09/2007	< LD	< LD	< LD	8,02 ± 0,73	8,0 ± 0,7	91,8	8,7 ± 0,1
	SF033	18/09/2007	< LD	< LD	< LD	10,4 ± 1,1	10,4 ± 1,1	119,3	8,7 ± 0,8
Zn	BP036	11/02/2008	7,39 ± 0,15	9,51 ± 0,30	0,15 ± 0,01	16,0 ± 0,4	33,0 ± 0,5	88,3	37,4 ± 2,3
	BP084	06/02/2008	26,2 ± 0,8	29,4 ± 1,0	2,87 ± 0,15	16,5 ± 2,6	74,9 ± 2,9	91,3	82,1 ± 0,6
	BV142	29/01/2008	13,9 ± 0,1	8,25 ± 0,12	5,40 ± 0,20	7,82 ± 0,62	35,3 ± 0,7	101,9	34,7 ± 0,8
	BV149	01/02/2008	5,54 ± 0,30	8,33 ± 0,35	3,25 ± 0,24	22,6 ± 1,9	39,7 ± 2,0	135,0	29,4 ± 1,6
	BV156	28/01/2008	38,9 ± 2,2	40,1 ± 1,9	10,9 ± 0,4	40,8 ± 0,4	131 ± 3	109,2	120 ± 4
	PT007	06/09/2007	24,8 ± 1,6	12,4 ± 0,3	0,75 ± 0,11	-	38,0 ± 1,6	154,3	24,6 ± 0,6
	PTE003	05/03/2008	57,2 ± 3,1	59,7 ± 4,6	13,1 ± 0,1	59,5 ± 1,4	189 ± 5,7	89,2	213 ± 4
	PTE005	05/09/2007	384 ± 23	116 ± 8	81,0 ± 3,6	10,2 ± 0,9	592 ± 25	141,9	417 ± 33
	PTE023	06/09/2007	56,2 ± 1,4	25,9 ± 2,6	1,64 ± 0,07	-	83,7 ± 3,0	212,6	36,0 ± 1,8
	SF015	15/11/2007	1095 ± 38	251 ± 16	111 ± 1	1,86 ± 0,02	1460 ± 41	116,7	1251 ± 76
	SF019	12/09/2007	18,4 ± 1,1	14,7 ± 1,1	18,7 ± 1,3	27,4 ± 2,2	79,2 ± 3,0	97,8	81,0 ± 9
	SF033	18/09/2007	9,53 ± 0,82	7,84 ± 0,29	1,57 ± 0,01	20,7 ± 0,6	39,6 ± 1,0	74,1	53,5 ± 1

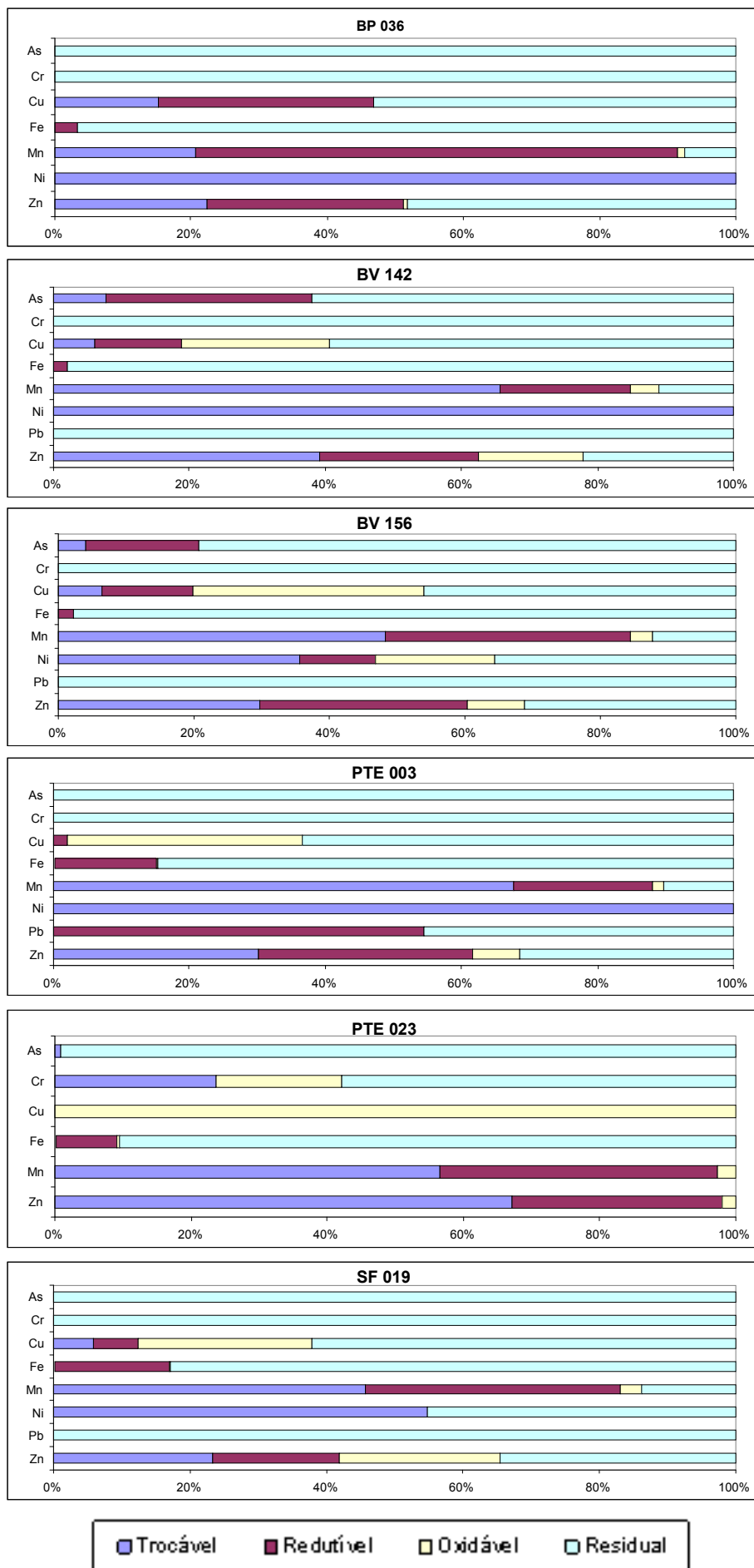


Figura 8. Distribuição dos elementos estudados na extração sequencial em seis pontos amostrados.

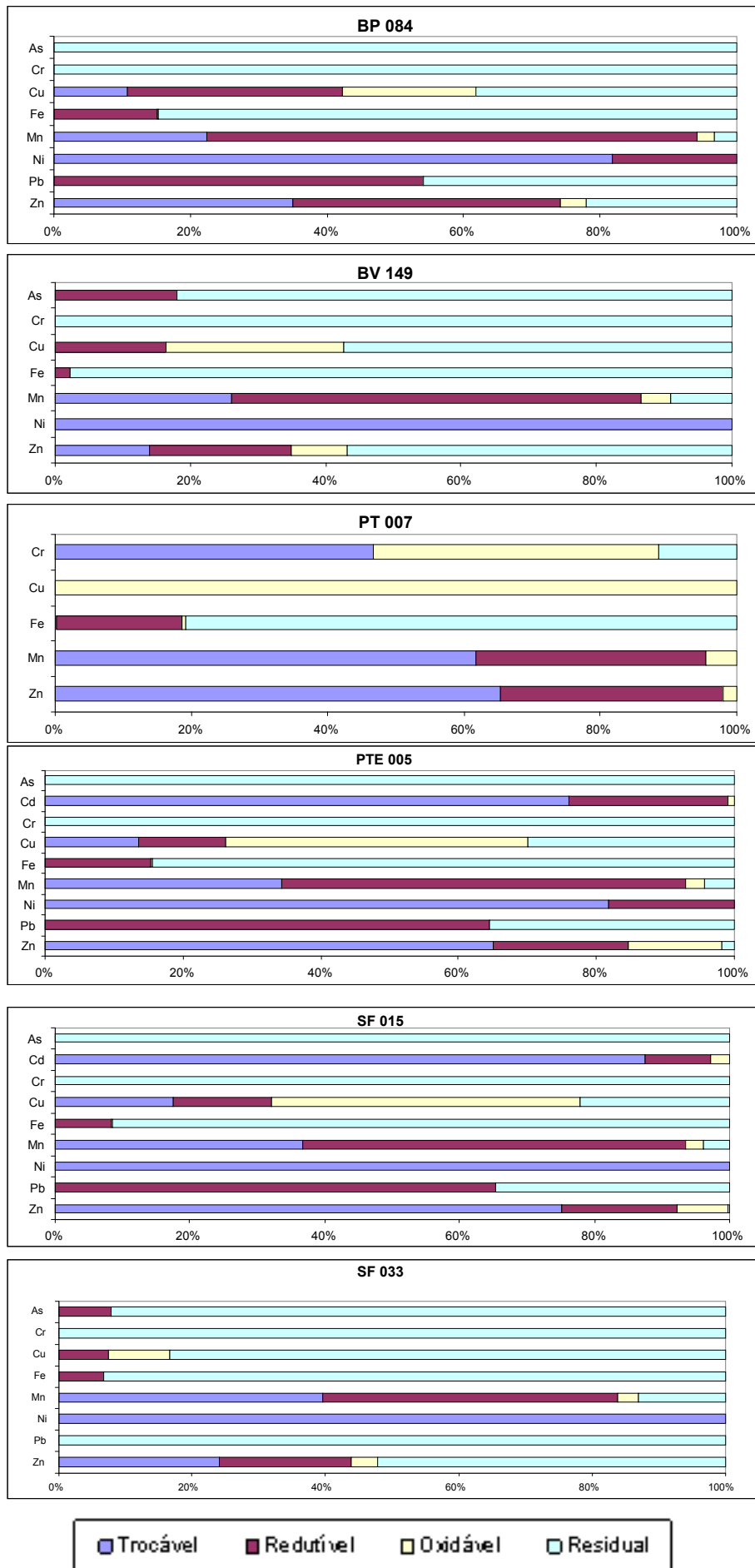


Figura 9. Distribuição dos elementos estudados na extração sequencial em seis pontos amostrados.

É comum encontrar As na forma de arsenopirita, FeAsS, ou também associado a óxidos de ferro, por esta razão, é justificável que ocorra lixiviação de As nesta etapa. Os óxidos de manganês possuem carga estrutural permanentemente negativa pela substituição de Mn^{4+} por Mn^{2+} e apresentam também uma elevada superfície específica, favorecendo a adsorção de cátions, como Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , etc. Alguns trabalhos⁸⁰ citam a seguinte ordem de adsorção de íons metálicos em óxidos de manganês: $Pb > Cu > Mn > Co > Zn > Ni$. Os resultados mostram que As e Pb apresentaram percentuais de extração significativos para a etapa redutível, e que provavelmente encontram-se associados preferencialmente aos óxidos de ferro e manganês nos sedimentos das amostras estudadas.

A terceira etapa do BCR, a qual emprega peróxido de hidrogênio e acetato de amônio para extração, denominada etapa oxidável, disponibiliza os metais associados por complexação à matéria orgânica. Para Cu, nesta etapa ocorreram altos percentuais de recuperação (<LD a >100%). Para Zn, os percentuais de extração nesta etapa variaram de 0,4 a 23%. Para os demais elementos analisados, os percentuais foram menores que 6%, em muitos casos estiveram abaixo do limite de detecção. A complexação é um fenômeno seletivo e muitos dos complexos formados tornam-se pouco solúveis ou já são formados com ligantes pouco solúveis, tais como, ácidos húmicos. Os metais liberados nesta etapa encontram-se menos disponíveis ao meio, porque não se trata puramente de fenômeno eletrostático, os equilíbrios envolvidos, neste caso, são de complexação, envolvendo a formação de ligações coordenadas, com forte caráter covalente.^{14,19,23}

A etapa residual contém os metais que não são solubilizados nas etapas anteriores. Possivelmente, estes elementos fazem parte da constituição mineralógica do sedimento e não oferecem riscos de contaminação ao meio aquático, pois se encontram mais fortemente ligados à matriz. Para extração dos metais nesta etapa foi empregada água régia como solução extratora. Os elementos As, Cr, Cu e Fe apresentaram os teores mais elevados na etapa residual, variando de 56 a 100% para As, de 27 a 79% para Cr, de 33 a 74% para Cu, e de 66 a >100% para Fe. Chumbo apresentou percentuais maiores que 50% na fração residual para a maioria das amostras. Zinco apresentou percentuais de até 77% na fração residual.

Frequentemente, cromo foi encontrado na fração residual. Somente em duas amostras foi quantificado nas etapas trocável e oxidável, sendo que, na amostra PT 007, o teor de cromo medido na etapa trocável foi superior ao nível 1 do CONAMA. A soma das etapas da extração sequencial para cromo variou de 27 a 86%. Segundo Krug⁸¹, o cromo se torna passivo na presença de soluções ácidas diluídas, ou seja, quando o ácido reage com o metal, ocorre formação de um óxido insolúvel que forma uma película protetora na superfície do metal, evitando o ataque subsequente do ácido. De acordo com Filgueiras e colaboradores⁴⁴, a presença de acetato de amônio causa supressão do sinal de cromo e este reagente foi utilizado na extração da etapa oxidável. A baixa recuperação pode estar associada a perdas durante a execução do procedimento, à possibilidade de supressão do sinal na terceira etapa da extração ou à baixa mobilidade deste elemento nos sedimentos. Geralmente, o cromo é encontrado em solos e sedimentos com Nox +3, que é menos móvel. Quando no estado +6, é bastante solúvel e, portanto, mais móvel.

O cobre é considerado um metal de baixa mobilidade em solos e sedimentos e sua disponibilidade diminui fortemente com o aumento do pH. Em áreas com elevados teores de matéria orgânica é comum encontrar plantas com deficiência em cobre, o que sugere que este elemento possa estar ligado à matéria orgânica.²²

Para Pb, somente foi possível efetuar medidas nas etapas redutível e residual. De acordo com Fergusson¹³, o Pb é o metal menos móvel do solo, sendo que a adsorção em óxidos de ferro e manganês é um dos principais fatores de sua imobilização. Diversos estudos^{13,78} reportam elevados teores de Pb adsorvidos em óxidos de manganês, afirmando que a retenção de metais pelos óxidos de manganês contribui para a magnificação das concentrações dos mesmos nos solos.

Segundo Alloway¹⁴ e McBride¹⁹, algumas vezes, proporções significativas de metais adsorvidos não conseguem ser extraídas mesmo com o uso de ácidos fortes, sendo comum quando o metal encontra-se ocluído principalmente em óxidos de manganês e ferro. Assim, compreende-se porque o uso de água régia não consegue disponibilizar o teor total do elemento presente na amostra. Porém, quando são utilizados reagentes específicos para solubilizar os óxidos de ferro e manganês, o metal ocluído pode ser

disponibilizado. Isto explica porque algumas amostras apresentaram teores de chumbo mais elevados no procedimento sequencial que na digestão pseudo-total, pois a segunda etapa da extração sequencial é responsável pela lixiviação de elementos adsorvidos aos óxidos de ferro e manganês.

No procedimento sequencial, os elementos Cu e Pb foram inferiores aos valores estabelecidos no CONAMA, apresentando teores mais elevados na etapa residual. Na maioria das amostras, Cr também predominou na fração residual. O níquel mostrou baixos percentuais de lixiviação. Estes elementos mostraram baixa disponibilidade ambiental, ou seja, dificilmente causariam danos à biota.

Em nenhuma amostra foi possível quantificar Hg com as diferentes soluções extratoras utilizadas no procedimento sequencial. Para Hg, são citados na literatura procedimentos sequenciais específicos.³⁶ Alguns procedimentos sequenciais, como o BCR, não são aplicáveis a Hg porque este metal tem algumas características distintas dos demais. Geralmente elementos como Al, Cd, Co, Cu, Ni, Zn ligam-se preferencialmente a grupos funcionais que contenham oxigênio, ligantes duros, enquanto Hg prefere se ligar a uma base macia, como ligantes que contenham enxofre.³⁶

Para o ferro, os maiores percentuais foram observados na etapa residual, já o manganês apresentou os maiores teores na fração redutível. Supõe-se que ambos façam parte da composição mineralógica, visto que os solos de Minas Gerais são reconhecidamente ricos nestes dois elementos.

Para As, as amostras pertencentes à sub-bacia do Rio das Velhas (BV 142, BV 149, BV 156) apresentaram soma das etapas trocável e redutível superiores ao limite nível 1 estabelecido pelo CONAMA. A amostra PTE 023, que apresentou os mais elevados conteúdos de As, apresentou percentuais disponibilizados baixos, demonstrando que neste ponto, há baixa mobilidade de As para o curso d'água, indicando que pode ser proveniente de ocorrência natural. A alta concentração de As no ponto PTE 023 não deve estar associada aos óxidos de ferro, pois mais de 90 % está na fração residual (Tabela 17), o que sugere que o metalóide está na forma de arsenopirita (forma não oxidada). Esse sulfeto não foi detectado por difração de Raios-X, pois deve estar em teores bastante baixos, e não foi feito nenhum tratamento de pré-concentração de minerais pesados.

Para as amostras que apresentaram teores acima dos valores estabelecidos pelo CONAMA para Cd (PTE 005, SF 015) e Zn (PTE 003, PTE 005, SF 015) foram observados grandes percentuais de disponibilização nas etapas trocável e redutível, também superiores aos limites do CONAMA. Isto implica em comprometimento da qualidade da água destas regiões, podendo afetar todo o ecossistema local. Sugere-se a seguinte ordem de extração preferencial dos elementos nas diferentes etapas do procedimento BCR:

- Trocável = Cd > Zn > Mn > Ni > Cu > Fe
- Redutível = Mn > Pb > Zn > Cu > As > Cd > Fe > Ni
- Oxidável = Cu > Zn > Mn > Cr > Cd > Ni > Fe
- Residual = Fe > Cr > As > Pb > Cu > Zn > Mn

5.3.3 Extração parcial

Embora os procedimentos sequenciais sejam largamente utilizados e forneçam informações relevantes sobre disponibilidade de metais e sobre as frações geoquímicas específicas às quais eles estão ligados, são procedimentos sujeitos a limitações, como a baixa seletividade, readsorção, perda e contaminação devido ao número de etapas. Alguns trabalhos da literatura⁵⁴⁻⁵⁹ utilizam a extração parcial, para minimizar estes inconvenientes.

Amostras de todos os pontos de coleta foram submetidas à extração empregando-se HCl 1,0 mol.L⁻¹ como solução extratora e banho de ultrassom por 1 h. Os resultados são apresentados nas Tabelas 18 e 19.

Foram observados altos percentuais de extração para Cd (84 a 112%) no procedimento parcial. Na extração sequencial, também foram observados altos percentuais na fração solúvel em ácido, entre 83 e 139%. Estes resultados demonstram que este elemento encontra-se facilmente lixiviável nestes pontos. De acordo com Accioly e Siqueira³⁰, este comportamento é esperado, pois Cd é bastante móvel e disponível para plantas.

Para Hg, na extração parcial foram obtidos teores próximos dos valores totais para quase todas as amostras, exceto duas, PTE 023 e SF 015. A extração com HCl 1,0 mol.L⁻¹ e ultrassom mostrou-se eficiente para amostras com baixos teores totais de Hg.

Tabela 18. Concentrações obtidas para As, Cd, Cr, Cu e Fe na extração parcial com solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e US 1h comparadas aos valores medidos na extração pseudo-total.

Ponto	DATA	[As] mg.kg ⁻¹	%	[Cd] mg.kg ⁻¹	%	[Cr] mg.kg ⁻¹	%	[Cu] mg.kg ⁻¹	%	[Fe] mg.kg ⁻¹	%
BP029	07/02/2008	2,16 ± 0,17	68,4	< LD	< LD	< LD	< LD	5,56 ± 0,19	27,0	4166 ± 125	1,4
BP036	11/02/2008	4,77 ± 0,18	62,7	< LD	< LD	< LD	< LD	13,2 ± 0,6	42,7	3787 ± 191	1,1
BP068	11/02/2008	1,96 ± 0,11	67,1	< LD	< LD	< LD	< LD	8,44 ± 0,48	42,5	2259 ± 79	0,5
BP070	24/07/2008	< LD	-	< LD	< LD	< LD	< LD	12,4 ± 0,4	34,0	10084 ± 168	18,1
BP079	21/07/2008	6,84 ± 0,14	87,0	< LD	< LD	< LD	< LD	11,6 ± 0,2	34,0	14447 ± 545	32,6
BP084	06/02/2008	13,0 ± 0,4	87,6	< LD	< LD	< LD	< LD	32,2 ± 0,8	74,0	5123 ± 121	9,0
BP086	11/02/2008	< LD	-	< LD	< LD	< LD	< LD	18,2 ± 0,6	58,9	5866 ± 57	3,0
BV142	29/01/2008	31,3 ± 2,1	30,7	< LD	< LD	< LD	< LD	7,12 ± 0,15	38,7	3709 ± 159	1,7
BV149	01/02/2008	9,73 ± 0,60	18,1	< LD	< LD	< LD	< LD	7,95 ± 0,28	56,9	1935 ± 88	2,3
BV156	28/01/2008	14,2 ± 0,9	17,2	< LD	< LD	< LD	< LD	14,4 ± 0,4	50,6	4290 ± 219	2,0
PT007	06/09/2007	1,07 ± 0,07	49,8	< LD	< LD	1,82 ± 0,27	1,9	7,61 ± 0,07	87,8	5998 ± 218	22,0
PTE003	05/03/2008	< LD	-	< LD	< LD	< LD	< LD	7,03 ± 0,07	27,9	4563 ± 96	7,8
PTE005	05/09/2007	< LD	-	1,63 ± 0,02	111,6	< LD	< LD	47,8 ± 0,5	108,3	9182 ± 37	13,3
PTE007	04/09/2007	< LD	-	< LD	< LD	< LD	< LD	6,57 ± 0,33	42,8	9752 ± 216	18,7
PTE013	05/03/2008	2,28 ± 0,13	37,3	< LD	< LD	< LD	< LD	5,94 ± 0,24	41,5	5352 ± 169	7,2
PTE015	14/09/2007	2,69 ± 0,22	46,1	< LD	< LD	< LD	< LD	7,80 ± 0,04	44,9	6600 ± 247	8,7
PTE023	06/09/2007	59,8 ± 1,0	18,8	< LD	< LD	26,9 ± 0,9	20,6	21,7 ± 2,7	163,9	15243 ± 1411	18,8
PTE025	06/09/2007	2,85 ± 0,11	56,6	< LD	< LD	< LD	< LD	8,57 ± 0,22	38,2	4555 ± 389	6,5
PTE027	07/09/2007	2,04 ± 0,19	56,8	< LD	< LD	< LD	< LD	12,8 ± 0,3	61,5	8987 ± 608	11,4
PTE029	06/03/2008	6,58 ± 0,58	39,3	< LD	< LD	< LD	< LD	7,86 ± 0,17	43,0	11689 ± 647	22,7
PTE031	06/09/2007	9,85 ± 0,75	59,6	< LD	< LD	< LD	< LD	7,52 ± 0,28	36,4	10839 ± 704	14,5
PTE033	11/09/2007	6,62 ± 0,38	89,7	< LD	< LD	< LD	< LD	15,2 ± 0,6	56,4	12639 ± 789	19,4
SF015	15/11/2007	2,55 ± 0,06	81,5	2,72 ± 0,36	83,7	< LD	< LD	16,9 ± 1,1	32,7	6021 ± 332	9,4
SF017	15/11/2007	< LD	-	< LD	< LD	< LD	< LD	39,5 ± 0,1	76,3	1176 ± 114	2,0
SF019	12/09/2007	< LD	-	< LD	< LD	< LD	< LD	11,6 ± 0,9	48,4	9136 ± 389	19,0
SF027	14/09/2007	3,71 ± 0,28	57,6	< LD	< LD	< LD	< LD	6,96 ± 0,26	33,2	10459 ± 607	14,9
SF033	18/09/2007	5,98 ± 0,45	93,4	< LD	< LD	< LD	< LD	12,9 ± 0,2	62,5	5259 ± 99	10,4
VG005	20/09/2007	4,02 ± 0,31	76,1	< LD	< LD	< LD	< LD	8,51 ± 0,59	59,1	7207 ± 182	7,2

Tabela 19. Concentrações obtidas para Hg, Mn, Ni, Pb e Zn na extração parcial com solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e US 1h comparadas aos valores medidos na extração pseudo-total.

Ponto	DATA	[Hg] mg.kg ⁻¹	%	[Mn] mg.kg ⁻¹	%	[Ni] mg.kg ⁻¹	%	[Pb] mg.kg ⁻¹	%	[Zn] mg.kg ⁻¹	%
BP029	07/02/2008	< LD		1434 ± 62	42,4	<LD		<LD		12,7 ± 0,2	32,5
BP036	11/02/2008	0,044 ± 0,005	293,3	1117 ± 57	26,0	<LD		<LD		17,3 ± 0,7	46,3
BP068	11/02/2008	< LD		782 ± 57	26,0	<LD		<LD		11,4 ± 0,4	31,0
BP070	24/07/2008	0,054 ± 0,008	108,0	3926 ± 99	63,6	2,52 ± 0,12	14,4	<LD		24,2 ± 0,2	61,8
BP079	21/07/2008	0,057 ± 0,005	114,0	1717 ± 87	76,6	1,42 ± 0,01	8,9	<LD		14,9 ± 0,4	48,1
BP084	06/02/2008	0,072 ± 0,006	144,0	2323 ± 34	45,6	3,71 ± 0,11	19,4	4,70 ± 0,18	62,4	57,8 ± 2,6	70,4
BP086	11/02/2008	0,20 ± 0,01	79,2	1103 ± 8	39,5	1,65 ± 0,21	10,6	<LD		50,4 ± 4,0	67,5
BV142	29/01/2008	< LD		710 ± 11	30,5	2,35 ± 0,21	12,9	<LD		35,8 ± 0,7	103,4
BV149	01/02/2008	0,045 ± 0,006	95,8	332 ± 14	21,5	<LD		<LD		17,0 ± 0,4	57,8
BV156	28/01/2008	0,023 ± 0,004	127,8	787 ± 49	28,8	4,16 ± 0,06	15,3	<LD		38,1 ± 3,7	31,8
PT007	06/09/2007	< LD		186 ± 34	19,7	<LD		<LD		7,74 ± 0,66	31,5
PTE003	05/03/2008	0,053 ± 0,008	98,2	403 ± 2	12,7	<LD		1,76 ± 0,15	6,3	213 ± 10	100,4
PTE005	05/09/2007	0,034 ± 0,002	113,3	816 ± 56	47,1	4,25 ± 0,16	28,7	107 ± 2	426,0	422 ± 17	101,3
PTE007	04/09/2007	< LD		702 ± 42	46,4	<LD		<LD		7,90 ± 0,27	27,1
PTE013	05/03/2008	< LD		420 ± 16	39,1	2,21 ± 0,05	25,3	32,2 ± 1,5	103,3	84,4 ± 5,3	56,4
PTE015	14/09/2007	0,087 ± 0,011	97,8	382 ± 17	38,5	<LD		<LD		35,2 ± 2,6	43,1
PTE023	06/09/2007	0,11 ± 0,01	4,8	891 ± 27	30,4	<LD		<LD		22,1 ± 1,4	61,4
PTE025	06/09/2007	< LD		292 ± 8	36,5	<LD		<LD		20,3 ± 0,7	32,6
PTE027	07/09/2007	0,019 ± 0,002	118,8	1823 ± 93	54,6	1,65 ± 0,09	13,2	<LD		15,1 ± 0,3	44,7
PTE029	06/03/2008	< LD		460 ± 26	51,1	<LD		<LD		38,9 ± 1,5	70,6
PTE031	06/09/2007	< LD		1248 ± 107	64,2	<LD		<LD		55,6 ± 0,7	113,9
PTE033	11/09/2007	0,031 ± 0,003	68,9	1170 ± 65	49,2	<LD		<LD		74,7 ± 4,6	100,3
SF015	15/11/2007	0,015 ± 0,002	18,3	686 ± 38	42,4	<LD		15,3 ± 1,2	65,9	975 ± 57	78,0
SF017	15/11/2007	< LD		284 ± 5	37,6	<LD		<LD		32,7 ± 1,2	122,3
SF019	12/09/2007	0,118 ± 0,004	65,6	775 ± 36	57,4	<LD		<LD		81,7 ± 0,8	100,9
SF027	14/09/2007	< LD		1006 ± 41	52,1	1,67 ± 0,11	8,3	<LD		44,7 ± 1,7	99,8
SF033	18/09/2007	0,029 ± 0,003	80,6	491 ± 20	48,9	<LD		<LD		39,0 ± 1,5	73,0
VG005	20/09/2007	0,025 ± 0,002	75,8	1029 ± 27	42,1	2,60 ± 0,07	14,8	<LD		33,9 ± 0,7	62,9

Para As, os percentuais de extração parcial variaram de 17 a 93%, sendo que para as amostras que excederam o nível 2 do CONAMA são observados percentuais inferiores a 40%. Esse comportamento indica baixa mobilidade e baixa disponibilidade para As nestes pontos, assim como observado no procedimento sequencial.

Para os elementos Cr (2 a 21%), Fe (0,5 a 33%) e Ni (8 a 29%) foram obtidos baixos percentuais de extração. Estes resultados são condizentes com as observações da extração sequencial, confirmando a tendência de que estes elementos são pouco disponíveis para o curso d'água.

Observam-se similaridades entre a etapa redutível e a extração parcial para ferro nas amostras BV 142, BV 149 e SF 019.

As extrações para Cu (27 a 164%), Mn (13 a 77%), Pb (6 a 426%) e Zn (27 a 122%) apresentaram grandes variações nos percentuais extraídos. São observadas algumas similaridades para Pb e Zn com a extração sequencial, já para Cu não foi observada nenhuma similaridade.

De acordo com os resultados obtidos, podemos citar a seguinte ordem de extração parcial: Cd > Hg > Zn > Cu > As > Mn > Ni > Pb > Fe > Cr.

Os materiais de referência certificado SRM 1944, NIST 2709 e NIST 2711 foram submetidos à extração parcial empregando-se HCl 1,0 mol.L⁻¹ como solução extratora e banho de ultrassom por 1 h e os valores encontrados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Concentrações e recuperações para materiais de referência certificados submetidos à extração parcial com HCl 1,0 mol.L⁻¹ e ultrassom por 1 h.

	1944		2709		2711	
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
As (mg.kg ⁻¹)	18,9 ± 2,8	3,6 ± 0,2	17,7 ± 0,8	1,55 ± 0,13	105 ± 8	29 ± 2
Cd (mg.kg ⁻¹)	8,8 ± 1,4	5,4 ± 0,2	0,38 ± 0,01	< LD	41,70 ± 0,25	25,94 ± 0,46
Cr (mg.kg ⁻¹)	266 ± 24	90 ± 1	130 ± 4	< LD	(47)	< LD
Cu (mg.kg ⁻¹)	380 ± 40	245 ± 15	34,6 ± 0,7	8,2 ± 0,1	114 ± 2	50 ± 1
Fe (%)	3,53 ± 0,16	0,94 ± 0,05	3,50 ± 0,11	0,50 ± 0,01	2,89 ± 0,06	0,24 ± 0,02
Hg (mg.kg ⁻¹)	3,4 ± 0,5	2,3 ± 0,1	1,40 ± 0,08	1,66 ± 0,02	6,25 ± 0,19	3,98 ± 0,25
Mn (mg.kg ⁻¹)	505 ± 25	138 ± 6	538 ± 17	249 ± 2	638 ± 28	298 ± 6
Ni (mg.kg ⁻¹)	76,1 ± 5,6	26 ± 1	88 ± 5	14,1 ± 0,4	20,6 ± 1,1	< LD
Pb (mg.kg ⁻¹)	330 ± 48	214 ± 3	18,9 ± 0,5	< LD	1162 ± 31	920 ± 3
Zn (mg.kg ⁻¹)	656 ± 75	686 ± 11	106 ± 3	21,2 ± 0,43	350,4 ± 4,8	188,0 ± 12,1

Com o uso da extração parcial pretende-se obter informações sobre mobilidade e disponibilidade dos elementos, assim, os materiais certificados foram submetidos a este procedimento com o intuito de comparar os percentuais extraídos com os resultados das amostras.

Nas Figuras 10 e 11 são apresentados gráficos que comparam a eficiência dos procedimentos sequencial e parcial frente ao procedimento pseudo-total para 12 amostras.

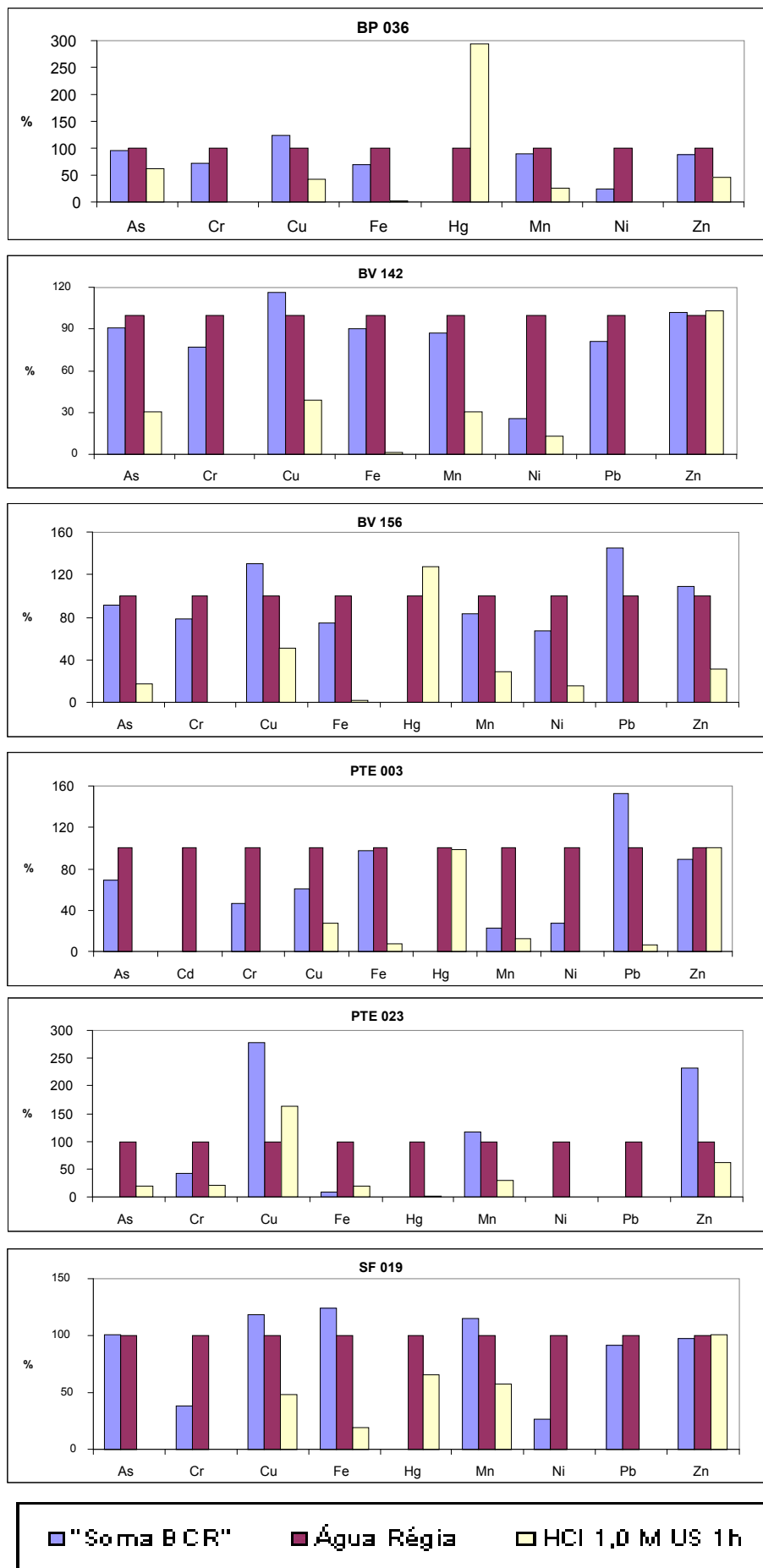


Figura 10. Comparação entre os procedimentos pseudo-total, sequencial e parcial com HCl 1,0 mol.L⁻¹ em banho de ultrassom 1h.

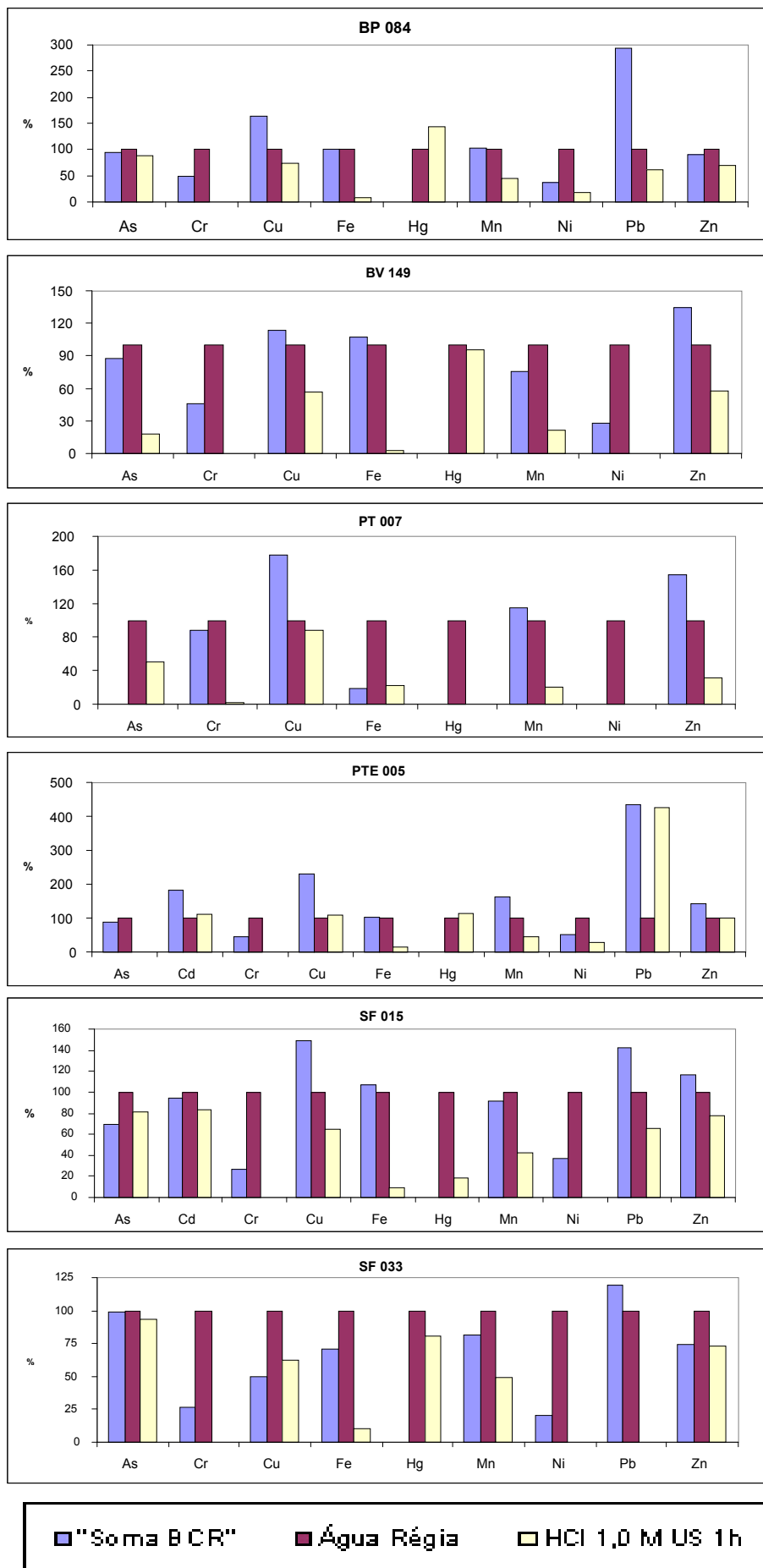


Figura 11. Comparação entre os procedimentos pseudo-total, sequencial e parcial com HCl 1,0 mol.L⁻¹ em banho de ultrassom 1h.

Foram observados altos percentuais de recuperação para Hg para os três materiais de referência certificados analisados, bem como nas amostras de teores mais baixos.

Para os elementos As, Cr, Fe e Ni foram obtidos percentuais de extração inferiores a 35% nos três materiais de referência certificados analisados, o que indica baixas mobilidade e disponibilidade ambiental.

Observa-se eficiência do procedimento parcial comparável à extração pseudo-total para os elementos As (BP 084, SF 015 e SF 033), Cd (PTE 005 e SF 015), Hg (BP 084, BV 149, BV 156, PTE 003, PTE 005 e SF 033) e Zn (BV 142, PTE 003, PTE 005 e SF 019). De forma geral, a extração parcial apresenta percentuais de extração menores.

Os procedimentos de extração parcial são rápidos e de simples execução, mostrando-se promissores como ferramentas para avaliação da qualidade de sedimentos no que se refere à avaliação da mobilidade e disponibilidade ambiental de elementos potencialmente tóxicos.

5.3.4 Tratamento estatístico dos dados

Os resultados obtidos foram analisados com ferramentas estatísticas em busca de correlações e dependência entre eles, de forma a elucidar o perfil da ocorrência de contaminantes inorgânicos na região estudada.

Primeiramente, empregou-se a correlação de Pearson buscando-se encontrar relações lineares entre pares de variáveis. A Tabela 21 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson para os parâmetros avaliados.

Os coeficientes de correlação de Pearson são índices que mostram o quanto dois parâmetros medidos estão correlacionados.⁸² A Tabela 21 mostra a existência de correlações entre as concentrações dos elementos estudados. Há correlação positiva entre os teores de As com Cu e Hg, de Cd com Pb e Zn, de Cr com Hg, Mn e Ni, de Cu com As, Mn e Ni, de Fe com Mn, de Hg com As e Cr, de Mn com Cr, Cu, Fe e Ni, de Ni com Cr, Cu e Mn, de Pb com Cd e Zn, de Zn com Cd e Pb. Também podem ser observadas correlações negativas dos teores de Pb com Cr, Mn e Ni.

Tabela 21. Coeficientes de correlação de Pearson para todos os elementos determinados em amostras de sedimentos de 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco. (P < 0,05 e N=70)

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
As	1,00	-0,06	0,02	0,40	0,02	0,50	0,05	-0,01	-0,14	-0,06
Cd		1,00	-0,12	0,11	-0,09	-0,02	-0,08	-0,10	0,58	0,79
Cr			1,00	0,03	0,21	0,32	0,41	0,54	-0,40	-0,08
Cu				1,00	0,18	0,07	0,39	0,32	-0,13	-0,08
Fe					1,00	-0,02	0,35	0,12	-0,04	-0,14
Hg						1,00	0,15	-0,16	-0,12	-0,04
Mn							1,00	0,42	-0,37	-0,10
Ni								1,00	-0,24	-0,14
Pb									1,00	0,48
Zn										1,00

A análise dessa tabela evidencia a existência de correlação entre os teores dos elementos estudados, variando entre -0,01 e 0,79. Esse conjunto de dados apresentou correlações múltiplas, sendo assim, a análise univariada mostra-se insuficientemente adequada para a interpretação das relações existentes.⁸² No entanto, a análise por estatística multivariada, ou análise exploratória de dados, pode ser usada de forma mais satisfatória, pois inclui métodos de análise que identificam relações múltiplas entre as variáveis, de forma a alcançar uma melhor combinação entre elas.⁸²⁻⁸⁵

A análise exploratória de dados permite o estudo de um grande conjunto de dados a partir da utilização de ferramentas estatísticas, com o propósito de extrair o máximo de informação sobre o conjunto de dados. A extração de informações, muitas vezes, pode ser concentrada em um menor número de variáveis, as quais contribuem mais significativamente para a interpretação dos resultados. Os métodos mais comuns para classificação das amostras em grupos de comportamento semelhante são a análise de agrupamento hierárquico (HCA, do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) e a análise de componente principal (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*).⁸²⁻⁸⁵

A técnica de agrupamento hierárquico HCA interliga as amostras por suas similaridades, produzindo um dendograma onde as amostras semelhantes são agrupadas entre si.⁸³

Os resultados obtidos para os pontos amostrados foram agrupados utilizando o método HCA, cujos gráficos são exibidos na Figura 12.

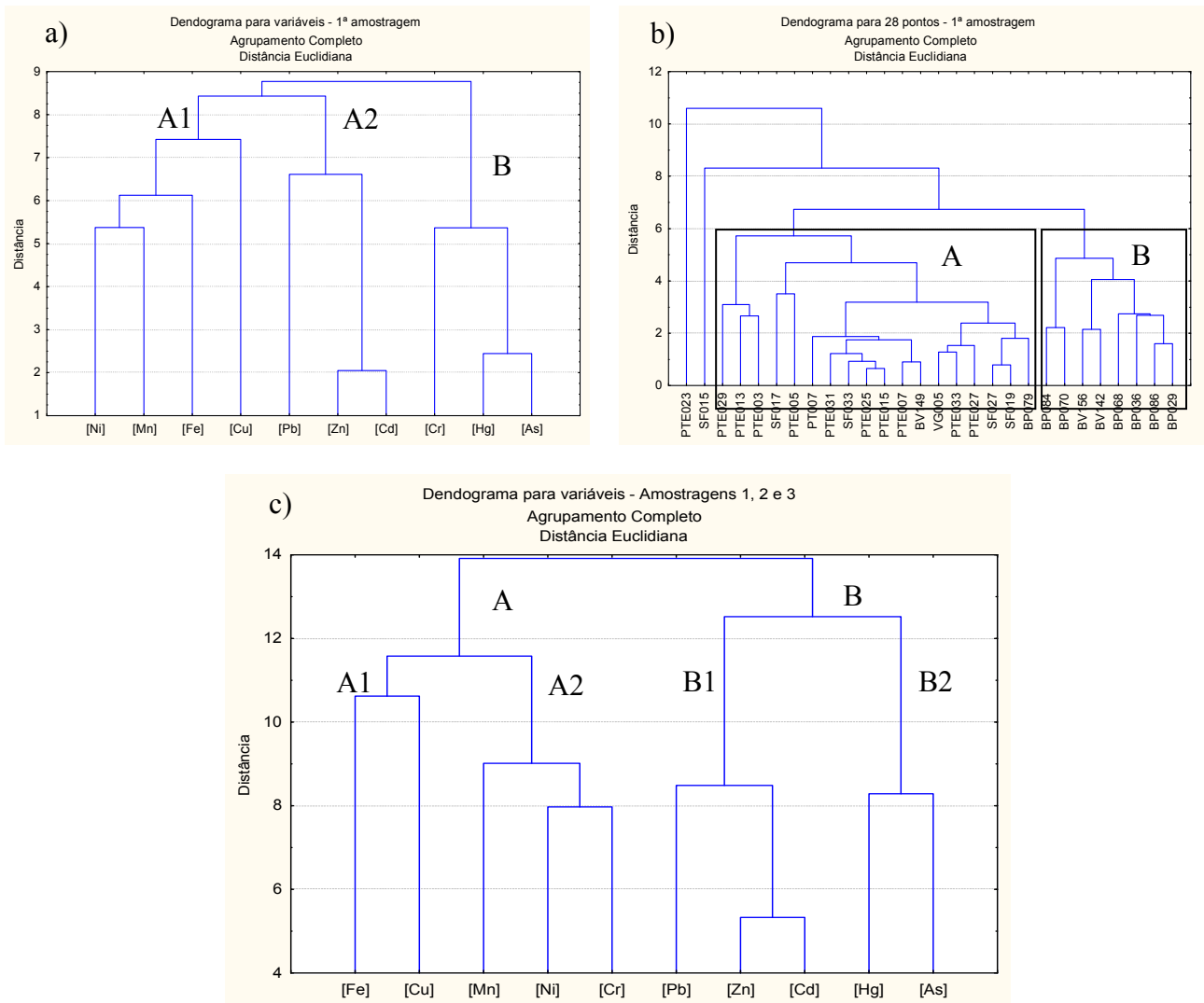


Figura 12. Dendrogramas obtidos por HCA para as três amostragens realizadas para amostras de 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco.

A figura 12 apresenta somente os resultados da primeira amostragem e de todas as amostragens juntas. Para a segunda e a terceira amostragem, os mesmos perfis de agrupamento foram obtidos. Observa-se nos dendrogramas uma forte correlação entre As e Hg, e entre Cd, Pb e Zn. A Figura 12c apresenta um dendrograma construído com as concentrações de todos os elementos analisados nas três amostragens realizadas, nela há separação dos dados em dois grupos. Nota-se, na figura 12b, que amostras com similaridades semelhantes formaram um grupo. Existem dois grandes grupos: um composto pelas amostras com altos teores de Fe e Mn (BV's e BP's) e outro que apresenta todas as outras amostras. Nota-se ainda, que as amostras PTE 023 e SF 015 não se agruparam com as demais amostras. Estas amostras apresentaram os mais altos teores de As e Hg e Cd e Zn, respectivamente.

A análise de componentes principais PCA é usada para obtenção de uma visão geral simplificada dos dados, permitindo a identificação de agrupamentos e a verificação da existência de *outliers* (amostras com comportamento anômalo). A idéia central do PCA é extrair um pequeno número de componentes principais que descrevam tanto quanto possível a variação presente nos dados.^{82,85}

Os valores obtidos para os pontos amostrados foram agrupados empregando a técnica PCA, cujos resultados são apresentados na Figura 13.

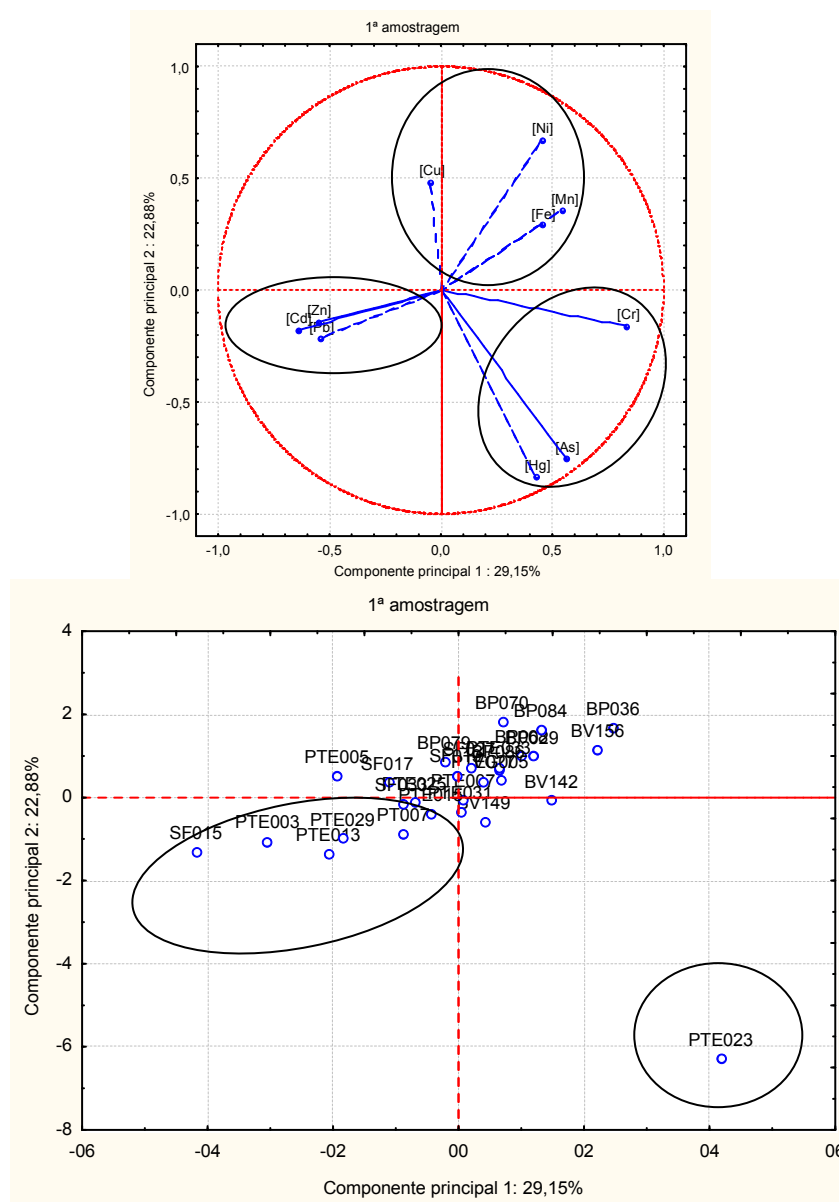


Figura 13. Resultados obtidos por PCA para a primeira amostragem realizada para amostras de 28 pontos da Bacia do Rio São Francisco.

Os gráficos de PCA mostram o agrupamento dos elementos Cd, Zn e Pb em todas as amostragens. Os pontos com elevados teores destes elementos são separados dos demais pontos. O ponto PTE 023 também se separa devido às altas concentrações de As e Hg.

Pode ser verificado que os coeficientes de correlação de Pearson são concordantes com as informações obtidas por HCA e PCA, sendo que os últimos apresentam um perfil mais completo já que todos os parâmetros são avaliados simultaneamente.

Duas componentes principais mostram a separação em uma das duas componentes principais pelos teores de Cd, Pb e Zn dos demais elementos, na outra componente nota-se a separação dos teores superiores aos limites da legislação. Portanto, vê-se uma nítida separação dos pontos impactados dos demais.

De fato, os pontos com altos teores de Cd, Pb, Zn, As e Hg estão localizados em uma região peculiar, com anomalias geológicas, na sub-bacia do Rio Paracatu. A região compreendida entre Vazante e Paracatu abriga os maiores depósitos de minérios de zinco conhecidos do Brasil. Juntamente aos depósitos de zinco dessa região são também encontrados significativos teores de galena, PbS. O município de Paracatu abriga também a região conhecida como “Morro do Ouro”, que corresponde a uma importante área de extração de ouro há mais de dois séculos, com ocorrência natural de elevados teores de arsenopirita, FeAsS. As análises por HCA mostram a formação desse grupo de amostras.⁸⁶

5.4 Especificação de Mercúrio

O conhecimento da concentração total de um elemento é muito útil, porém em muitos casos, a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído torna-se desejável. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente. Para estimar o risco envolvido, precisam ser levados em consideração a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o elemento está presente. Por

isto há a necessidade de utilizar métodos analíticos que ajudem a diferenciar essas formas.

O ponto de coleta PTE 023 apresentou elevados teores de mercúrio e duas outras amostragens deste ponto foram realizadas e submetidas à digestão pseudo-total da fração < 0,063 mm, confirmando as observações anteriores de Hg acima do limite estabelecido pelo CONAMA, como pode ser visto na Tabela 22. As amostras coletadas no ponto PTE 023 foram submetidas à termodessorção para especiação de mercúrio, conforme trabalhos de Valle⁸⁷⁻⁸⁹ e Windmöller^{37,71,90}.

Tabela 22. Resultados de Hg por TD AAS (razão área/massa) e por HG AAS.

Amostra	Área/massa	Conc. Hg (mg.kg⁻¹)
PTE023 06/09/2007 superficial	192,1	2,3 ± 0,1
PTE023 06/03/2008 superficial	117,4	0,59 ± 0,03
PTE023 28/08/2008 superficial	95,4	0,49 ± 0,02
PTE023 28/08/2008 perfil (0 – 30 cm)	127,9	0,61 ± 0,01
PTE023 28/08/2008 perfil (30 – 60 cm)	25,3	0,25 ± 0,04
PTE023 28/08/2008 perfil (60 – 90 cm)	30,1	0,16 ± 0,01

A técnica de termodessorção acoplada à espectrometria de absorção atômica (TD AAS) pode ser utilizada para especiação de Hg em matrizes sólidas contaminadas, principalmente solos e sedimentos.^{35,37,71,87-90} O princípio da técnica é de que diferentes espécies de mercúrio termodessorvem em diferentes faixas de temperatura, conforme apresentado na Figura 14.

Os termogramas apresentados na Figura 14 foram efetuados com amostras dopadas com diferentes espécies de mercúrio por Valle⁸⁹, e pode-se observar comportamentos distintos para cada espécie. O mercúrio elementar começa a ser liberado a partir da temperatura ambiente até no máximo 200 °C. O íon mercurioso começa a ser liberado a temperaturas na faixa de 100 °C até 250 °C. O íon mercúrico é liberado em temperaturas superiores a 200 °C até aproximadamente 350 °C. As espécies mercuriais ligadas a óxidos apresentam picos em temperaturas mais elevadas, acima de 400 °C, sendo que a 600 °C, todas as espécies mercuriais já foram completamente volatilizadas.

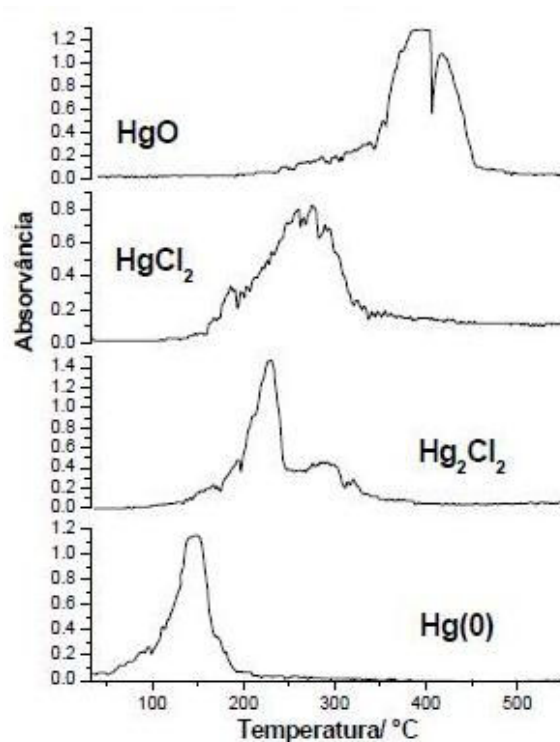


Figura 14. Termogramas experimentais de padrões de Hg. [89]

Como as espécies de mercúrio são liberadas em diferentes faixas de temperatura, é possível através deste tipo de análise fazer um estudo qualitativo das diferentes espécies de Hg presentes em amostras sólidas, sem preparo de amostra. Por esta razão, as amostras coletadas no ponto PTE 023 foram submetidas à termodessorção para especificação de mercúrio. Os termogramas são apresentados nas Figuras 15 e 16.

A Figura 15 apresenta os termogramas para as amostras do tipo TFSA (terra fina seca ao ar) do PTE 023 em três diferentes amostragens. E na Figura 16 são apresentados os termogramas do tipo “in natura” provenientes da terceira coleta.

Foram coletadas quatro amostras neste ponto, sendo que em uma delas, a amostragem foi feita em diferentes profundidades (0 - 30 cm, 31 - 60 cm, 61 - 90 cm). Foram feitos dez termogramas, sendo quatro “in natura”, e em todos se observa apenas um pico, indicando a presença de apenas uma espécie de Hg. Em todos os termogramas, este pico ocorre na mesma faixa de temperatura, compreendida entre 200 °C e 400 °C, portanto, a espécie presente em todas as amostras é Hg (II).

Os teores de Hg determinados por HG AAS nas amostras coletadas no ponto PTE 023 variaram de $0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $2,25 \text{ mg.kg}^{-1}$, sendo que os teores mais altos foram encontrados na camada superficial, variando de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $2,25 \text{ mg.kg}^{-1}$. A concentração de Hg nas amostras, por termodessorção, é proporcional à razão entre a área integrada e a massa. Os resultados encontrados variaram de 20 a 192. Observou-se uma correlação entre os resultados das duas técnicas.

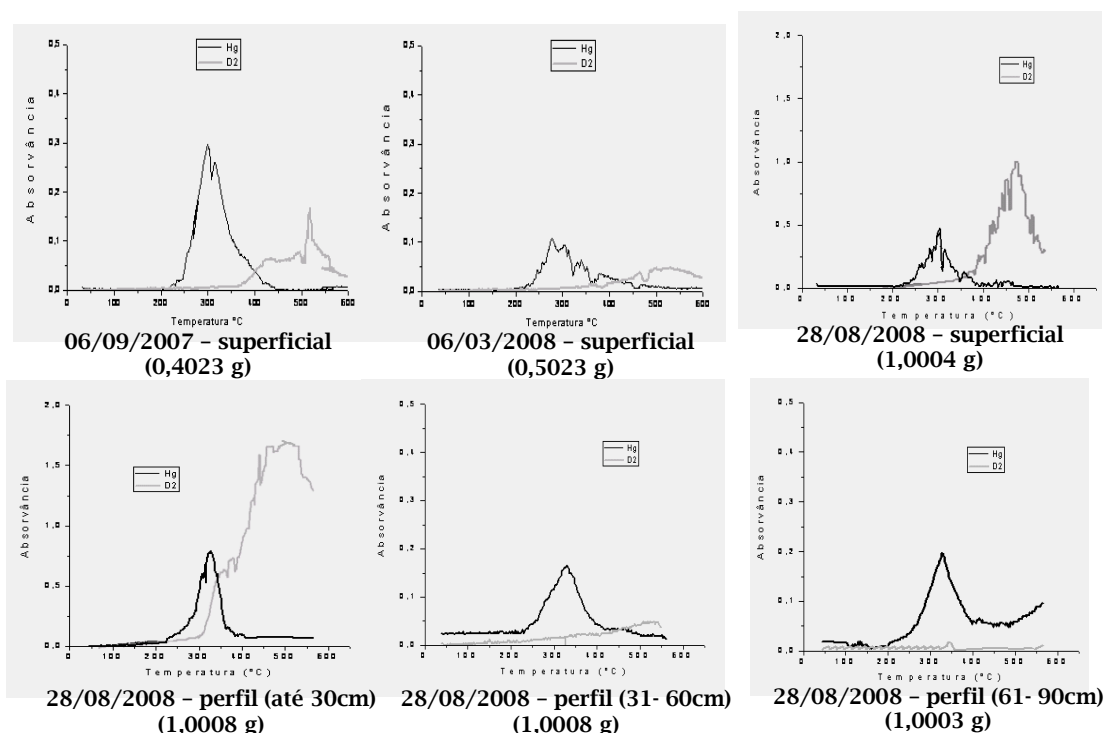


Figura 15. Termogramas de amostras de sedimentos TFSA do ponto PTE 023.

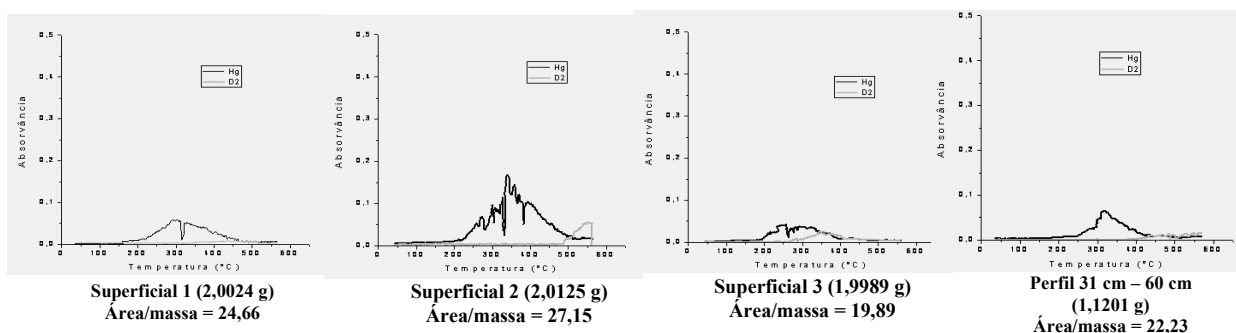


Figura 16. Termogramas de amostras de sedimentos “*in natura*” do ponto PTE 023.

No ponto de coleta PTE 023, há mais de dois séculos são desenvolvidas atividades garimpeiras, na qual Hg (0) é utilizado para aumentar a eficiência da extração do ouro que se encontra em quantidades muito pequenas dentro das rochas e, portanto não é concentrado facilmente por métodos físicos. Porém, os termogramas apresentam picos relativos à contaminação por Hg (II), levando-se a inferir que o mercúrio sofreu um processo natural de oxidação ao longo destes anos. A ocorrência natural de oxidação do mercúrio foi demonstrada por Valle⁸⁷⁻⁸⁹ e Windmüller⁷² em seus trabalhos, e depois de oxidado, Hg (II) pode ser adsorvido em argilominerais, pode complexar com matéria orgânica ou ser transferido para o curso d'água.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os elementos As, Cr e Pb apresentaram teores pseudo-totais superiores aos limites de nível 1 estipulados pela Resolução 344/2004 do CONAMA com maior frequência que os demais elementos analisados.

A contaminação por As atingiu teores superiores ao nível 2 (17 mg.kg^{-1}) em pontos da sub-bacia do Rio das Velhas e em 1 ponto da sub-bacia do Rio Paracatu. Essas regiões apresentam teores de arsenopirita naturais elevados, que foram ou ainda estão sendo liberados para o meio ambiente devido às atividades de mineração de ouro.

A contaminação por Cd e Zn, nos pontos que apresentaram valores acima da legislação, é decorrente da ocorrência natural elevada destes elementos, que também são disponibilizados ao meio ambiente por atividades de mineração.

A utilização do procedimento de extração sequencial BCR mostrou que os elementos Cd e Zn apresentaram maior disponibilidade ambiental. Os elementos As, Cr e Pb, apesar de, em algumas amostras, terem apresentado teores elevados, encontram-se pouco disponíveis e com baixa mobilidade, logo, não representam grande risco de contaminação para o curso d'água. Os elementos Cu, Fe e Ni apresentaram baixa mobilidade. Quanto ao Mn, foram observados percentuais significativos de disponibilização, principalmente na fração redutível. Não foi possível estimar a mobilidade de Hg nas amostras de sedimentos estudadas pelo procedimento sequencial BCR.

A extração parcial com $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1h de agitação ultrassônica apresentou altos percentuais de extração para Cd e para Zn, para As e Hg, quando os teores pseudo-totais foram relativamente mais baixos. De acordo com os resultados obtidos, podemos citar a seguinte ordem de extração: $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Mn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cr}$ para o procedimento aplicado. Este método mostra-se promissor para avaliação da qualidade de sedimentos, porém requer otimização das condições para cada um dos analitos, de forma a alcançar resultados concordantes com os procedimentos sequenciais.

Os conteúdos de Hg total encontrados nas amostras do ponto PTE 023 evidenciam que, embora ilegal, o metal possivelmente ainda é utilizado para extração de ouro. Nas amostras desse ponto submetidas à termodessorção, foi observada apenas a presença de Hg (II), demonstrando que, o mercúrio sofreu oxidação. Esta situação requer cuidados, pois na forma oxidada o mercúrio pode se tornar lixiviável ou ainda sofrer processos de metilação, transformando-se em uma espécie ainda mais tóxica.

Com o auxílio de ferramentas estatísticas, foram detectadas algumas correlações entre os teores de alguns elementos estudados. Foi observada a formação de um grupo composto por Cd, Pb e Zn, e, também uma forte correlação entre As e Hg.

Alguns pontos de amostragem demonstraram maiores impactos ambientais. O ponto PTE 023 apresentou valores muito altos de arsênio e mercúrio, embora, aparentemente pouco disponíveis ao curso d'água, os valores são preocupantes. Os pontos da sub-bacia do Rio das Velhas (B1 142, BV 149 e BV 156) também apresentaram elevados conteúdos de As, sendo resultantes de processos de lixiviação de outras áreas da mesma bacia, já que estes pontos não sofrem influência direta de atividade mineradora. Três pontos (PTE 003, PTE 005 e SF 015) apresentaram contaminação por Cd e Zn. Esses resultados mostram a necessidade de ações de remediação nas áreas identificadas, para evitar que o ecossistema local seja prejudicado, principalmente em relação aos elementos Cd e Zn, que apresentaram alta disponibilidade e mobilidade tanto nos procedimentos sequencial quanto no procedimento parcial.

Embora tenham sido obtidos teores que excedem os valores estipulados pela legislação, pode-se observar que estes resultados são inferiores aos obtidos em trabalhos anteriores nesta região. Isto se deve provavelmente a ações de monitoramento e de órgãos de fiscalização, demonstrando que o controle apresenta efeitos positivos na redução da poluição ambiental.

7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Algumas sugestões podem ser feitas para continuidade deste trabalho:

- Realizar novas coletas nos pontos impactados de forma a alcançar uma abrangência maior da área amostrada.
- Submeter amostras de todos os pontos estudados à difração de Raios-X para relacionar a composição mineralógica com as informações de disponibilidade e mobilidade de elementos tóxicos.
- Avaliar condições diferentes para extração parcial, como, outros reagentes, diferentes concentrações de extrator, volume de extrator e tempo de contato, de forma a tornar comparáveis os resultados obtidos na extração parcial com os encontrados na extração sequencial.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. www.ana.gov.br
2. www.ibge.gov.br
3. Agência Nacional de Águas (Brasil). **Plano Decenal de Recursos Hídricos da Bacia do Rio São Francisco (PBHSF) (2004 – 2013)**. Brasília: ANA, 2004 – Projeto de gerenciamento integrado das atividades desenvolvidas em terra na Bacia do São Francisco.
4. www.igam.mg.gov.br
5. Salomons, W.; Stigliani, W. **Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. 352 p.
6. Filgueiras, A. V.; Lavilla, I.; Bendicho, C. **Evaluation of distribution, mobility and binding behavior of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study**. Science of the total Environment, 2004, 330, p. 115 - 129.
7. Oliveira, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais**. Tese de Doutorado, UFMG – Instituto de Geociências, Belo Horizonte (2007), 150p.
8. Meurer, E. J. **Fundamentos de química do solo**. 3ª ed. Porto Alegre: editado por Egon José Meurer, 2008, 285 p.
9. Esteves, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1998, 602 p.
10. Netzband, A.; Reincke, H.; Bergemann, M. **The River Elbe: A case study for the ecological and economical chain of sediments**. Journal of Soils and Sediments, 2002, v. 2, nº 3, p. 112 – 116.
11. Sevá-Filho, O.; Rick, A. T. **O ambiente do planeta, o trabalho humano, a produção e a poluição**, 2003, disponível em <http://www.fem.unicamp.br/~seva/apostSevaRick.PDF> acessado em 20/06/2009.
12. Duffus, J. H. **Toxicologia Ambiental**. Barcelona: Ediciones Omega, 1983, 173p.
13. Silva, M. C. **Avaliação de procedimentos para extração parcial de metais traço em sedimento estuarino visando determinação por espectrometria atômica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA, (2006), 76 p.
14. Alloway, B, J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley e Sons, 339 p.
15. Alloway, B, J.; Ayres, D. C. **Chemical principles of Environmental Pollution**. London: Blackie Academic & Professional, 1993, 291 p.
16. Malavolta, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994, 153 p.
17. Fergusson, J.E. **Inorganic Chemistry and the Earth: Chemical Resources, their extraction, use and environmental impact**. Oxford: Pergamon Press, 1982, 400 p.

18. Duffus, J. H. **“Heavy metals – a meaningless term?”** Pure and Applied Chemistry, 2002, v. 74, nº 5, p. 793-807.
19. McBride, M. B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York, Oxford Pres, 1994, 406 p.
20. Sparks, D. L. **Soil Physical Chemistry**. 2ª ed. Boca Raton, Flórida: edited by Donald L. Sparks, 1999, 409 p.
21. Nascentes, C. C. **Efeitos do composto de lixo urbano na disponibilidade e absorção de metais pesados em alface**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa, MG (1998), 98 p.
22. Egreja Filho, F. B. **Extração sequencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa, MG (2000), 287 p.
23. Lindsay, W. L. **Chemical equilibria in soils**. Caldwell, New Jersey: The Blackburn Press, 2001, 449 p.
24. Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, 2006, 1224 p.
25. Russel, J. B. **Química Geral**. 2ª ed. SÃO PAULO: Editora Makron Books, 1994, Vol. 2.
26. Deschamps, E.; Matschullat, J. **Arsênio antropogênico e natural: Um estudo em regiões do Quadrilátero Ferrífero**. Belo Horizonte: FEAM – Fundação Estadual de Meio Ambiente, 2007, 330p.
27. Deschamps, E.; Ciminelli, V. S. T.; Weidler, P. G.; Ramos, A. Y. **Arsenic sorption onto soils enriched with manganese and iron minerals**. Clays and Clay Mineral, 2003, v. 51, p. 197 – 204.
28. Mello, J. W. V. de; Talbott, J. L.; Scott, J.; Roy, W. R.; Stucki, J. W. **Arsenic speciation in arsenic-rich Brazilian soils from gold mining sites under anaerobic incubation**. Environmental Science and Pollution Research, 2007, v. 14, nº 6, p. 388 – 396.
29. Mello, J. W. V. de; Roy, W. R.; Talbott, J. L.; Scott, J.; Stucki, J. W. **Mineralogy and Arsenic mobility in arsenic-rich Brazilian soils and sediments**. Journal of Soils and Sediments, 2006, v. 6, nº 1, p. 9 – 19.
30. Accioly, A. M. A.; Siqueira, J. O. **Contaminação química e biorremediação do solo**. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000, v.1, 352p.
31. Castilhos, D. D.; Costa, C. N.; Passianoto, C. C.; Lima, A. C. R.; Lima, C. L. R.; Muller, V. **Adição de cromo hexavalente no crescimento, nodulação e absorção de nutrientes em soja**. Ciência Rural, 2001, v. 31, nº 6, p. 969 – 972.
32. Bartlett, R. J.; James, B. R. **Behavior of chromium in soils. III. Oxidation**. Journal of Environmental Quality, Madison, v. 8, nº 11, p. 31-35, 1979.
33. Matos, W. O.; Nóbrega, J. A.; Souza, G. B.; Nogueira, A. R. A. **Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica**. Química Nova, 2008, v. 31, nº 6, p. 1450 – 1454.
34. Micaroni, R. C. C. M.; Bueno, M. I. M. S.; Jardim, W. F. **Compostos de mercúrio: Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte**. Química Nova, 2000, v. 23, nº 4, p. 487 – 495.

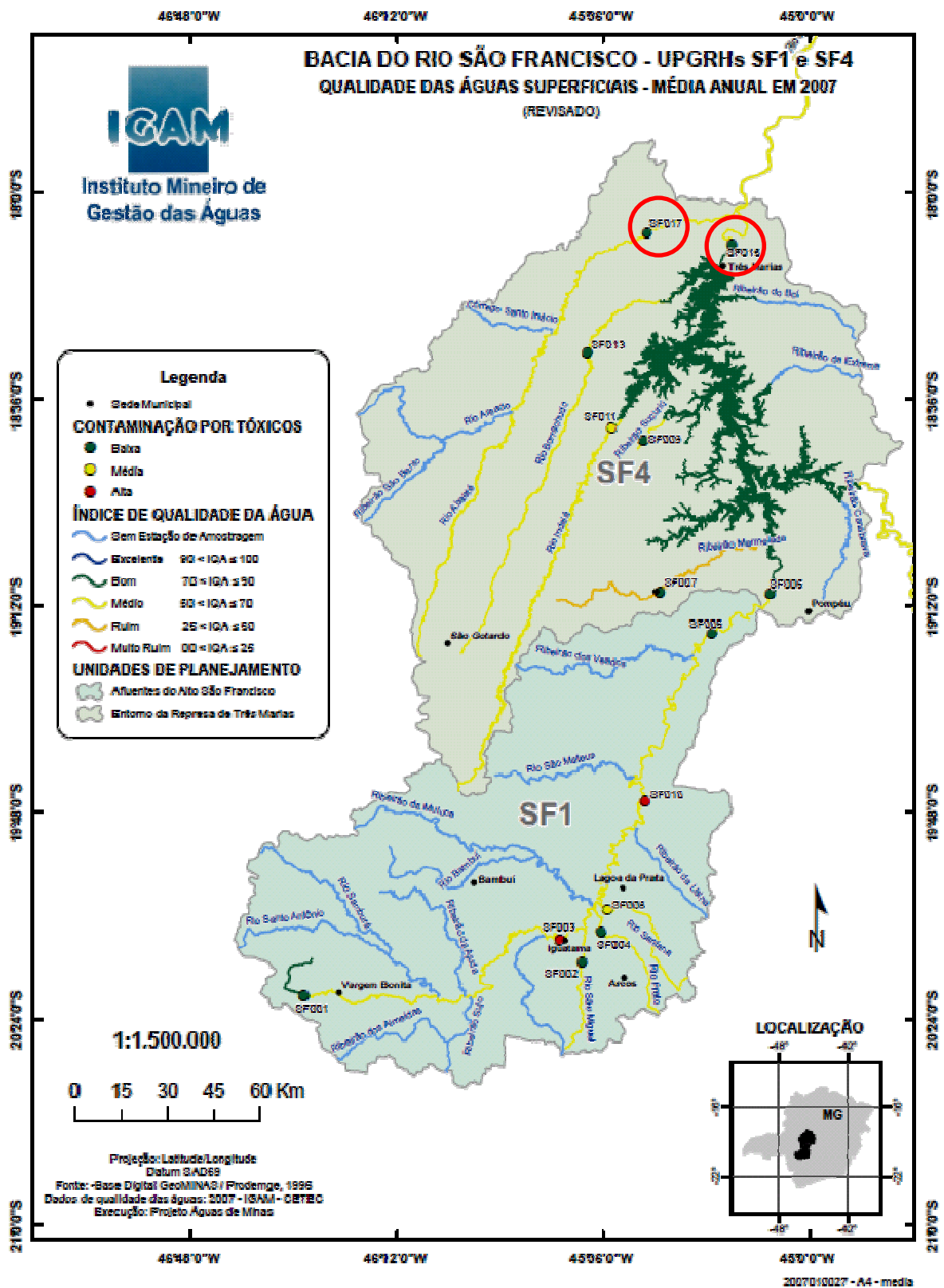
35. Santos, R. C. **Análise qualitativa e quantitativa de mercúrio em sedimentos e solos da área de garimpo de ouro de Minas Gerais**. Dissertação de Mestrado, DQ/UFMG, Belo Horizonte (2004), 74 p.
36. Issaro, N.; Abi-Ghanem, C.; Bermond, A. **Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction**. *Analytica Chimica Acta*, 2009, v. 631, p. 1 – 12.
37. Windmüller, C. C. **Especiação de mercúrio em solos contaminados por análise de termodessorção acoplada à absorção atômica**. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas (1996), 107 p.
38. Harris, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6ªed. Rio de Janeiro: LTC, 2005, 876 p.
39. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 836 p.
40. Welz, B. Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed. Wiley-VCH, 1999.
41. Dedina, J.; Tsalev, D. **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**. J. Wiley, 1995.
42. Takase, I.; Pereira, H. B.; Luna, A. S.; Grinberg, P.; Campos, R. C. **A geração química de vapor em espectrometria atômica**. *Química Nova*, 2002, v. 25, nº 6B, p. 1132 - 1144.
43. Bacon, J. R.; Davidson, C. M. **Is there a future for sequential chemical extraction?** *Analyst*, 2008, 133, p. 25 – 46.
44. Filgueiras, A. V.; Lavilla, I.; Bendicho, C. **Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples**. *Journal of Environmental Monitoring*, 2002, v. 4, p. 823 – 857.
45. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M. **Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals**. *Analytical Chemistry*, 1979, v. 51, nº 7, p. 844 – 851.
46. Stead-Dexter, K.; Ward, N.I. **Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater**. *Science of the total Environment*, 2004, 334 – 335, p. 271 – 277.
47. Quevauviller, Ph.; Rauret, G.; López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; Ure, A.; Muntau, H. **Certification of a trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure**. *Science of the Total Environmental*, 1997, 205, p. 223 – 234.
48. Rauret, G.; López-Sánchez, J. F. **New sediment and soil CRMs for extractable trace metal content**. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2001, v. 79, nº 1, p. 81 – 95.
49. Pueyo, M.; Rauret, G.; Luck, D.; Yli-Halla, M.; Muntau, H.; Quevauviller, Ph.; López-Sánchez, J. F. **Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimized three-step sequential extraction procedure**. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, v. 3, p. 243 – 250.
50. 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**. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 342, p. 91 – 112.

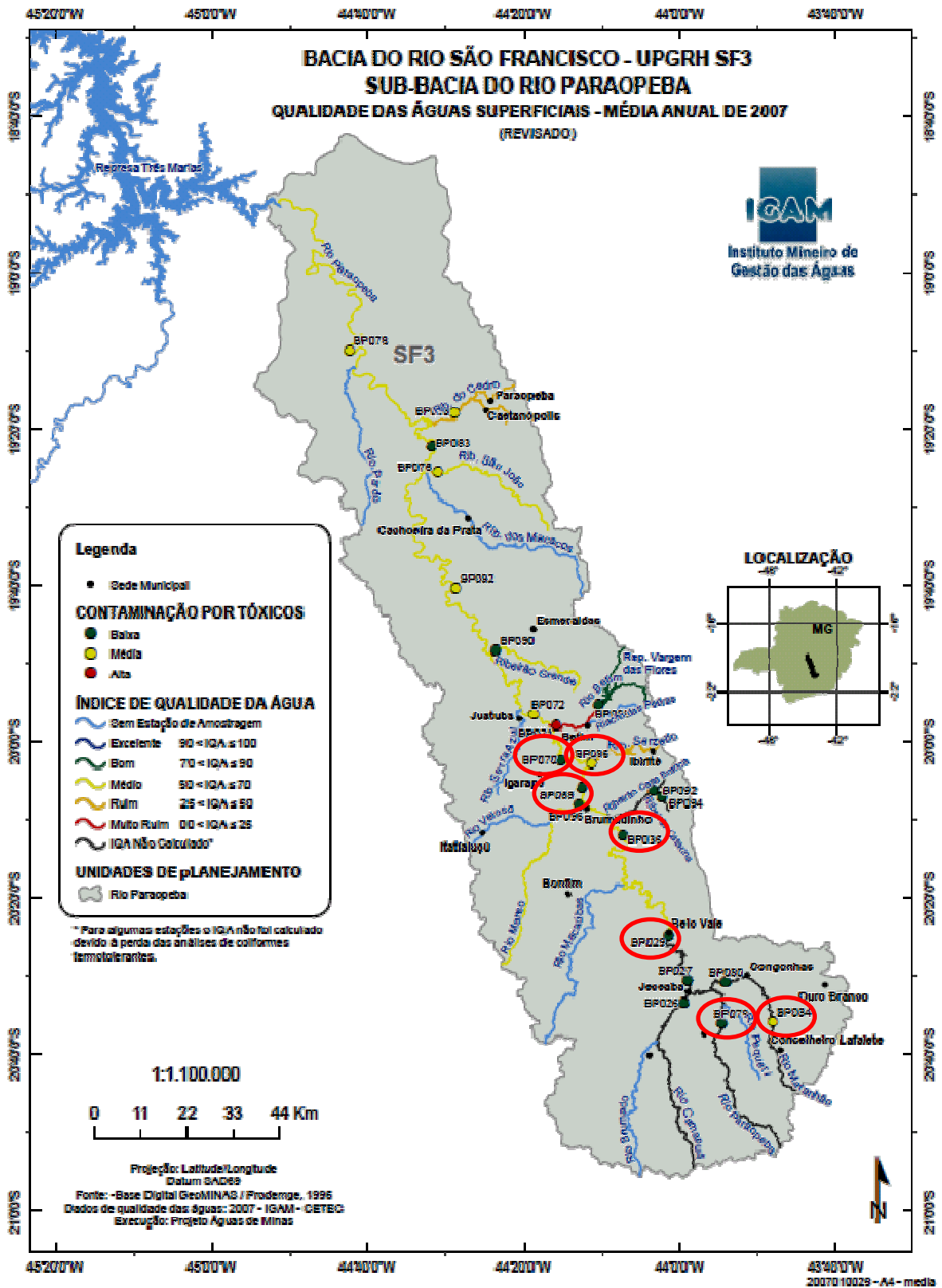
51. Pereira, J. C.; Silva, A. K. G.; Júnior, H. A. N.; Silva, E. P.; Lena, J. C. **Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais.** Química Nova, 2007, v. 30, nº 5, p. 1249 – 1255.
52. Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. **Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures.** Trends in Analytical Chemistry, 2002, v. 21, nº 6 – 7, p. 451 – 467.
53. Rao, C. R. M.; Sahuquillo, A.; López-Sánchez, J. F. **A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials.** Water, Air, Soil Pollution, 2008, 189, p. 291 – 333.
54. Larner, B. L.; Seen, A. J.; Townsend, A. T. **Comparative study of optimized BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711.** Analytica Chimica Acta, 2006, v. 556, p. 444 - 449.
55. Larner, B. L.; Palmer, A. S.; Seen, A. J.; Townsend, A. T. **A comparison of an optimized sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning.** Analytica Chimica Acta, 2008, v. 608, p. 147 – 157.
56. Townsend, A. T.; Palmer, A. S.; Stark, S. C.; Samson, C.; Scouller, R. C.; Snape, I. **Trace metal characterization of marine sediment reference materials MESS-3 and PACS-2 in dilute HCl extracts.** Marine Pollution Bulletin, 2007, v. 54, p. 236 – 239.
57. Arain, M. B.; Kazi, T. G.; Jamali, M. K.; Jalbani, N.; Afridi, H. I.; Baig, J. A. **Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: a comparison with modified sequential extraction procedure.** Journal of Hazardous Materials, 2008, 154, p. 998 – 1006.
58. Snape, I.; Scouller, R. C.; Stark, S. C.; Stark, J.; Riddle, M. J.; Gore, D. B. **Characterization of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments.** Chemosphere, 2004, 57, p. 491 – 504.
59. Teódulo, M. J. R.; Lima, E. S.; Neumann, V. H. M. L.; Leite, P. R. B.; Santos, M. L. F. **Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob a influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil.** Estudos Geológicos, 2003, v. 13, p. 23 – 34.
60. Sutherland, R. A. **Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloridric acid leach for soil and road deposit sediment.** Applied Geochemistry, 2002, 17, p. 353 – 365.
61. Barreto, S. R. G.; Nozaki, J.; Oliveira, E.; Nascimento Filho, V. F.; Aragão, P. H. A.; Scarminio, I. S.; Barreto, W. J. **Comparison of metal analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessier extraction methods.** Talanta, 2004, 64, p. 345 – 354.
62. Canepari, S.; Cardarelli, E.; Ghighi, S.; Scimoneli, L. **Ultrasound and microwave-assisted extraction of metals from sediment: a comparison with the BCR procedure.** Talanta, 2005, 66, p. 1122 – 1130.
63. Resolução do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 344 de 25 de março de 2004.

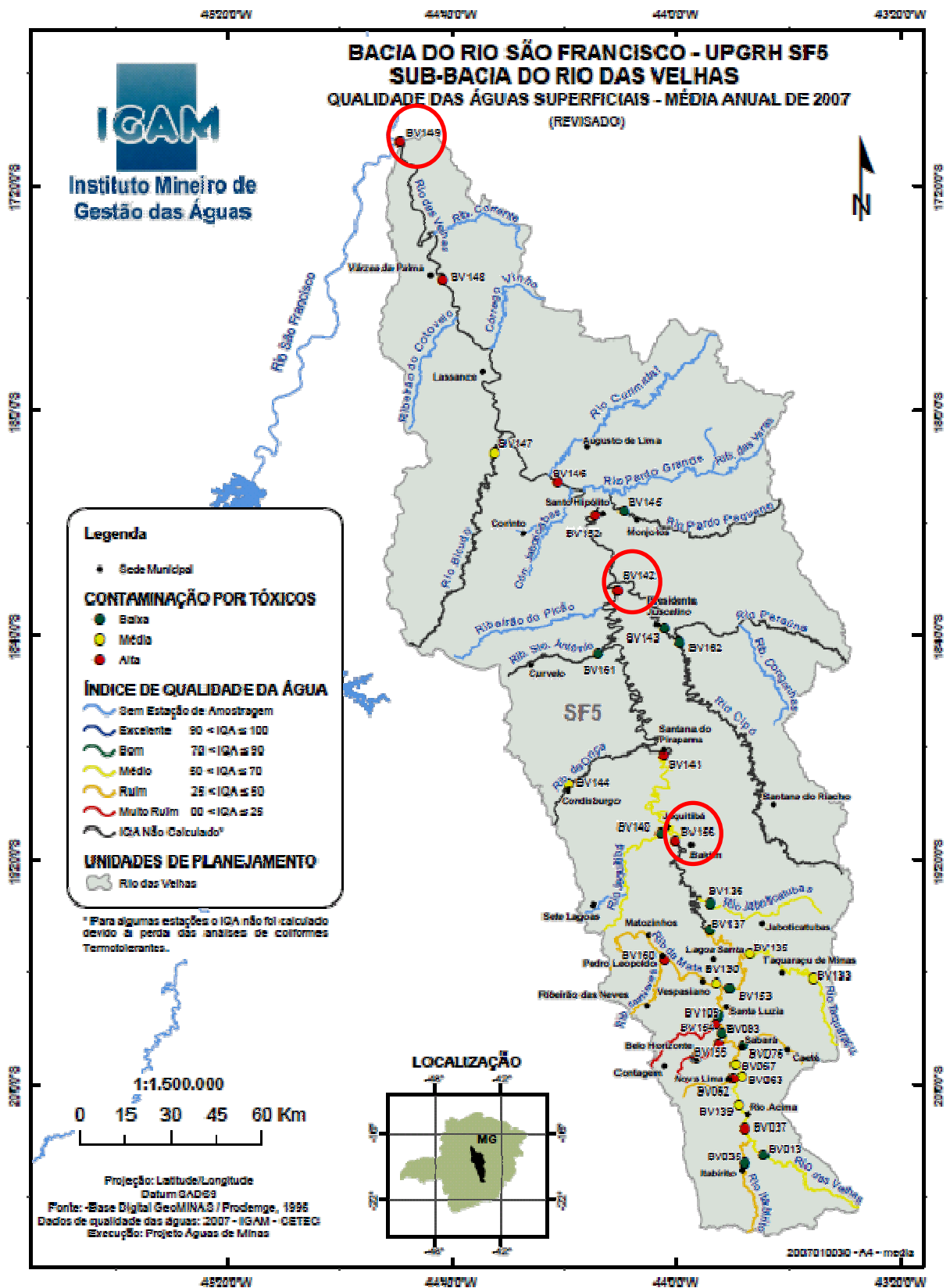
64. Hubner, R.; Astin, K. B.; Herbert, R. J. H. **Comparison of sediment quality guidelines (SQGs) for the assessment of metal contamination in marine and estuarine environments**. Journal of Environmental Monitoring, 2009, v. 11, p. 713 – 722.
65. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Arsenic**. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
66. Canadian Council of Ministers of the Environment. **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Mercury**. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
67. EPA – A Guidance Manual to Support the Assessment of Contaminated Sediments in Freshwater Ecosystems. United States: 2002.
68. EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA / Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997, 212p.
69. Segnini, A.; Santos, L. M.; Silva, W. T. L.; Martin-Neto, L.; Borato, C. E.; Melo, W. J.; Bolonhezi, D. **Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (latossolos)**. Química Nova, 2008, v.31, nº 1, p. 94 - 97.
70. MACHADO, P. L. O. A.; CAMPOS, A. C.; SANTOS, F. S. **Métodos de preparo de amostras e de determinação de carbono em solos tropicais**. Rio de Janeiro: Circular Técnica 19 MAPA / EMBRAPA, 2003.
71. Palmieri, H. E. L. **Distribuição, especiação e transferência de Hg e As para a biota em áreas do Sudeste do Quadrilátero Ferrífero, MG**. Tese de Doutorado, UFOP, Ouro Preto (2006), 169 p.
72. Windmüller, C. C.; Santos, R. C.; Athayde, M.; Palmieri, H. E. L. **Distribuição e especiação de mercúrio em sedimentos de áreas de garimpo de ouro do Quadrilátero Ferrífero (MG)**. Química Nova, 2007, v. 30, nº 5, p. 1088 – 1094.
73. Dixon, J. B.; Weed, B. **Minerals in Soil Environments**. 2ª ed. Madison University Press: Madison, 1989, 279 p.
74. Costa Jr., C. N. **Caracterização Mineralógica dos diferentes tipos de minérios e concentrado de flotação da Mina Morro do Ouro, Paracatu – MG**. Dissertação de Mestrado, UnB – Instituto de Geociências, Brasília (1997).
75. Maia, P. D.; Guimarães, E. M.; Moreira, R. C. A.; Boaventura, G. R. **Estudo Mineralógico dos sedimentos de fundo do Lago Paranoá, Distrito Federal**. Revista Brasileira de Geociências, 2005, v. 35, nº 4, p. 535 – 541.
76. Fifield, F. W.; Haines, P. J. **Environmental Analytical Chemistry**. London: Blackie Academic & Professional, 1995, 424 p.
77. Kersten, M.; Smedes, F. **Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring**. Journal of Environmental Monitoring, 2002, v.4, p. 109 – 115.
78. Mozeto, A. A.; Nascimento, M. R. L.; Silva, E. F. A.; Fioravanti, M. I. A. **Avaliação da contaminação por metais e metalóides (água, sedimento e peixe) no Rio São Francisco em Três Marias (MG – Brasil): Projeto de pesquisa participativa com a comunidade local**. Relatório final técnico-científico – Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP – Brasil, 2007, 68 p.

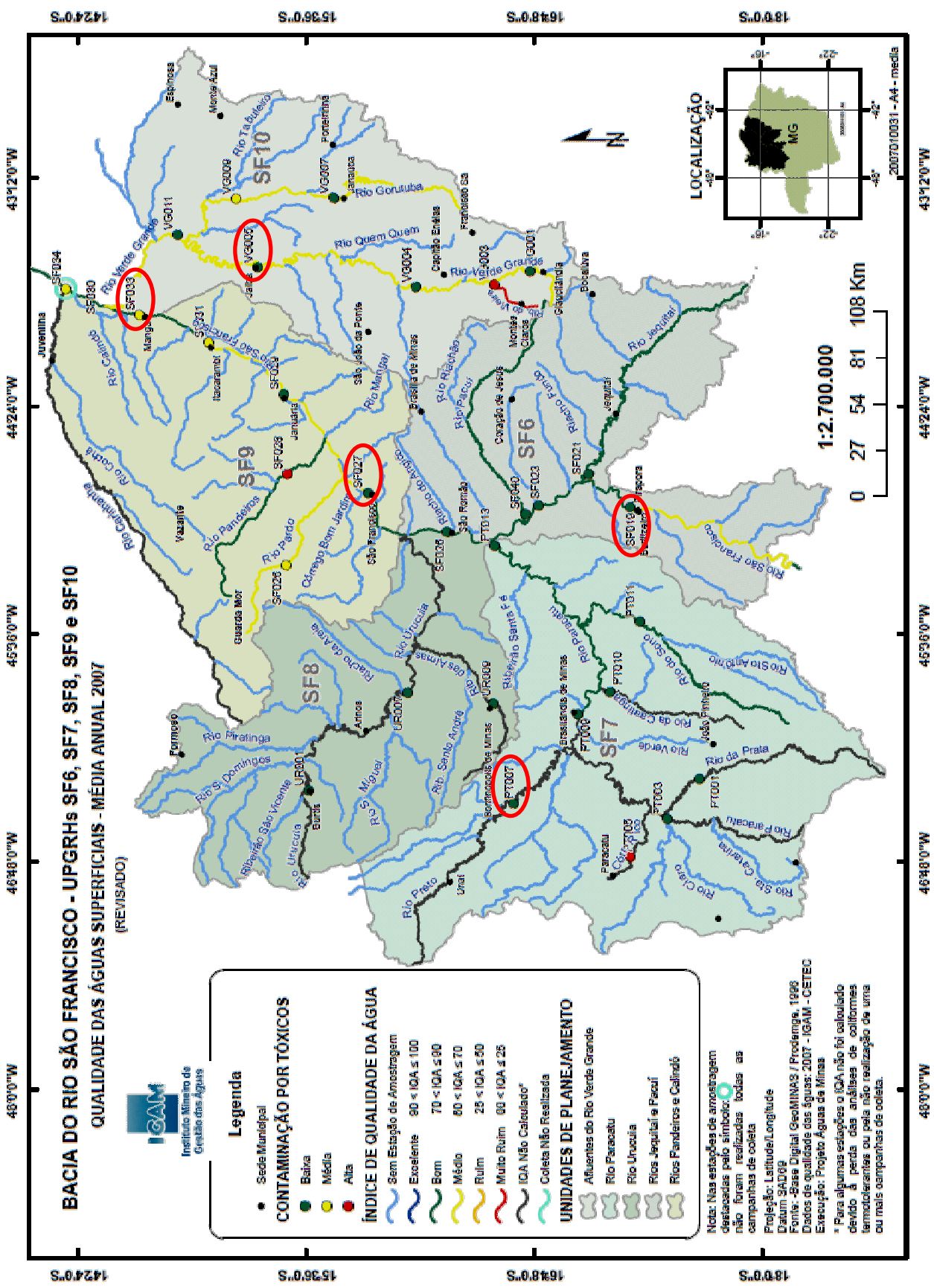
79. Veado, M. A. R. V.; Arantes, I. A.; Oliveira, A.H.; Almeida, M. R. M. G.; Miguel, R. A.; Severo, M. I.; Cabaleiro, H. L. **Metal pollution in the environment of Minas Gerais state – Brazil**. Environmental Monitoring and Assessment, 2006, 117, p. 157 – 172.
80. Mckenzie, R. M. **Manganese oxides and hidroxides**. In: **DIXON, J. B.; WEED, S.B. Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989, p. 439 - 465.
81. Krug, F. J. **Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed. Piracicaba: editado por Francisco José Krug, 2008, 340p.
82. Qu, W.; Kelderman, P. **Heavy metal contents in the Delft canal sediments and suspended solids of the River Rhine: multivariate analysis for source tracing**. Chemosphere, 2001, v. 45, p. 919 – 925.
83. Neto, J. M. M.; Moita, G. C. **Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados**. Química Nova, 1998, v. 21, nº 4, p. 467 – 469.
84. Sena, M. M.; Frigheto, R. T. S.; Valarini, P. J.; Tokeshi, H.; Poppi, R. J. **Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study**. Soil & Tillage Research, 2002, v. 67, p. 171 – 181.
85. Loska, K.; Wiechula, D. **Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir**. Chemosphere, 2003, v. 51, p. 723 – 733.
86. Monteiro, L. V. S.; Bittencourt, J. S.; Juliani, C.; Oliveira, T. F. **Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil**. Ore Geology Reviews, 2006, 28, p. 201 – 234.
87. Valle, C. M.; Santana, G. P.; Augusti, R.; Egreja F^o, F. B.; Windmüller, C. C.; **Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil)**. Chemosphere, 2005, v. 58, p. 779 - 792.
88. Valle, C. M. **Especiação, quantificação, distribuição e comportamento redox do mercúrio em alguns solos da região de Manaus, AM**. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte (2005), 136 p.
89. Valle, C. M.; Santana, G. P.; Windmüller, C. C. **Mercury conversion processes in Amazon soils evaluated by thermodesorption analysis**. Chemosphere, 2006, v. 65, p. 1966 – 1975.
90. Windmüller, C. C.; Wilken, R. D.; Jardim, W. F.; **Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis**. Water, Air, Soil Pollut. 1996, v.89, p. 399 - 416.

ANEXO I









BACIA DO RIO SÃO FRANCISCO - UPRGHs SF6, SF7, SF8, SF9 e SF10
QUALIDADE DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS - MÉDIA ANUAL 2007
 (REVISADO)



Legenda

- Sede Municipal

CONTAMINAÇÃO POR TÓXICOS

- Baixa
- Média
- Alta

ÍNDICE DE QUALIDADE DA ÁGUA

- Sem Estação de Amostragem
- Excelente 90 ≤ IQA ≤ 100
- Bom 70 ≤ IQA ≤ 90
- Médio 50 ≤ IQA ≤ 70
- Ruim 25 ≤ IQA ≤ 50
- Muito Ruim 00 ≤ IQA < 25
- IQA Não Calculado*
- Coleta Não Realizada

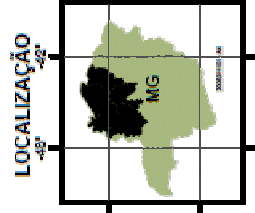
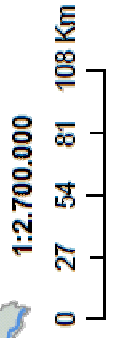
UNIDADES DE PLANEJAMENTO

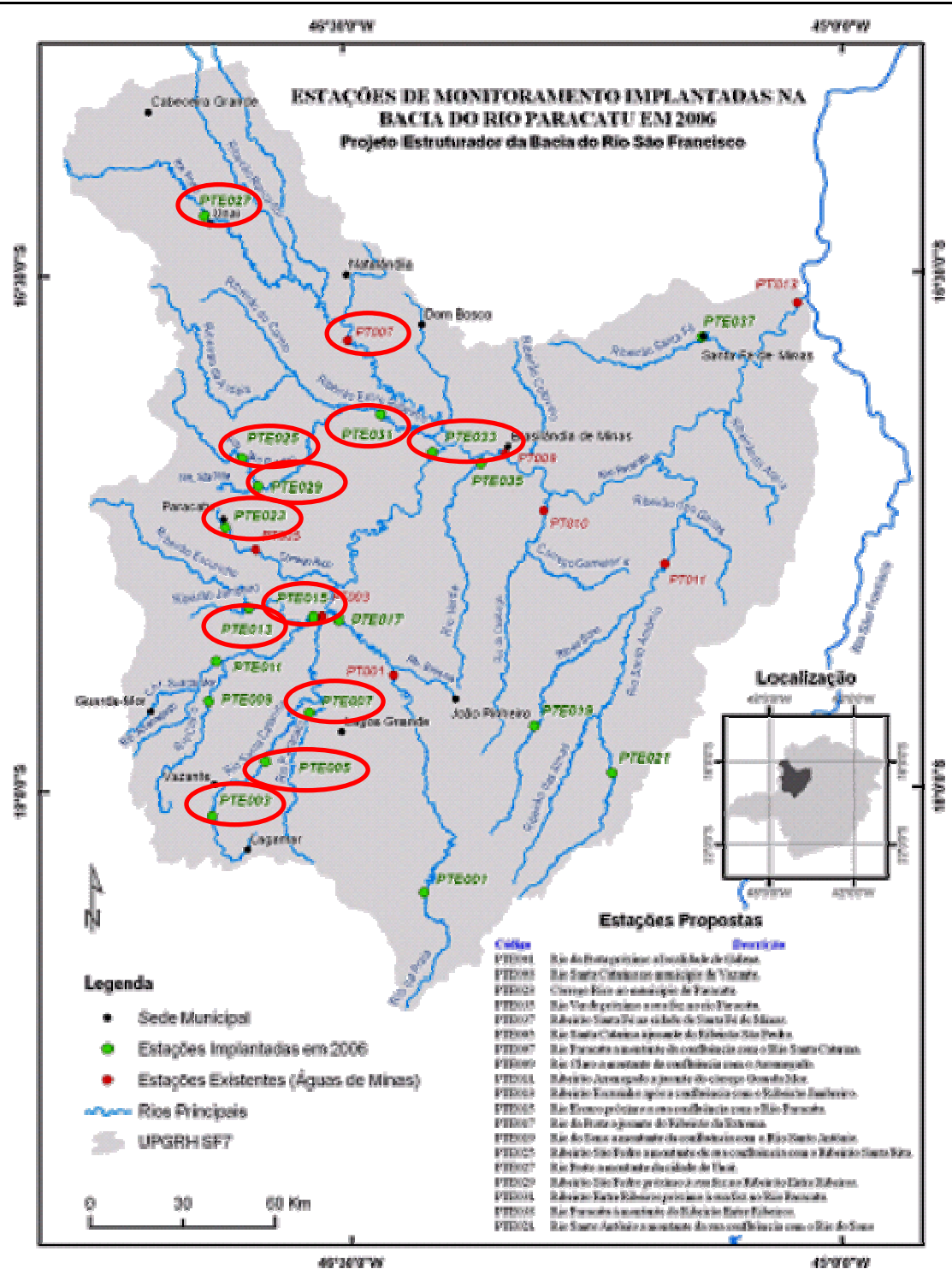
- Afluentes do Rio Verde Grande
- Rio Paracatu
- Rio Unucuiá
- Rios Jequitai e Pacati
- Rios Pandeiros e Calindó

Nota: Nas estações de amostragem deslocadas pelo símbolo não foram realizadas todas as campanhas de coleta.

Projeção: Latitude/Longitude
 Datum: SAD69
 Fonte: -Base Digital Geominas / Prodemig, 1999
 Dados de qualidade das águas: 2007 - IGAM - CETEC
 Execução: Projeto Águas de Minas

* Para algumas estações o IQA não foi calculado devido à perda das análises de coliformes termotolerantes ou pela não realização de uma ou mais campanhas de coleta.





Fonte: CETESB
Base Digital GeoBRAS
Carta do Brasil ao Milionário, Folha SP-23 - BGE

Cartografia Digital:
Leandro Corrêa Coelho

2006020101 - A4

ANEXO II

