

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação

Desenvolvimento de método de preparo de amostra para determinação de Cu e Zn em sedimentos e avaliação do grau de contaminação do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS

Ane Martiele Taborda Parodes Pinto

Pelotas, 2014.

Ane Martiele Taborda Parodes Pinto

Desenvolvimento de método de preparo de amostra para determinação de Cu e Zn em sedimentos e avaliação do grau de contaminação do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. (Área de concentração: Química Analítica).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mariana Antunes Vieira

Co-orientador: Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho

Pelotas, 2014.

A dissertação de mestrado intitulada "Desenvolvimento de método de preparo de amostra para determinação de Cu e Zn em sedimentos e avaliação do grau de contaminação do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS" de autoria de Ane Martiele Taborda Parodes Pinto foi julgada Aprovada para obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Banca examinadora:

Mariana Antunes Vieira

Prof^a. Dr^a. Mariana Antunes Vieira (Orientadora)

Marcio Raimundo Milani

Prof Dr. Marcio Raimundo Milani (FURG)

André R. Fajardo

Prof. Dr. André Ricardo Fajardo (UFPel)

**Dedico este trabalho a minha maior
incentivadora: minha filha Anna Carolyne.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois nada seria possível se ele não estivesse presente.

À minha filha, Anna Carlyne, que foi a maior responsável para que tudo isso acontecesse na minha vida. À minha mãe pelo apoio incondicional, pela força e incentivo para continuar, vivenciando cada passo dado durante essa caminhada. Muito obrigada, sem vocês não seria possível!

Ao meu esposo Rafael pela ajuda, paciência e companheirismo.

Ao meu pai e meu irmão pela ajuda, companheirismo e amizade.

Ao restante da família que, de uma forma ou de outra torciam, pela minha vitória.

Aos meus queridos amigos: Caroline, Meibel, Camila, Marcelo e Aline, que me apoiaram, me ajudaram, na qual se tornaram mais que colegas, se tornaram amigos.

A todos os colegas do LabMeQui que me ajudaram de alguma forma. Muito obrigada!

Às minhas colegas: Carla e Izabel, que em pouco tempo se tornaram pessoas muito especiais, que me ajudaram e foram pacientes comigo no final da trajetória.

À minha orientadora, Mariana Antunes Vieira, pela orientação, pelos ensinamentos transmitidos, pela confiança e por ter acreditado no meu trabalho.

Ao meu co-orientador, Pedro José Sanches Filho, pelo carinho, paciência e ensinamentos concedidos.

Ao líder do grupo LabMequi Anderson Schwingel Ribeiro pelos ensinamentos passados e pela oportunidade de participar do grupo de pesquisa.

Ao Grupo de Pesquisa em Contaminantes Ambientais (GPCA) do Instituto Federal Sul-rio-grandense (IFSUL) pelo apoio para a realização das análises.

À CAPES e FAPERGS pelo suporte financeiro e bolsa concedida no início do mestrado.

À Ecocell pela disponibilização das coletas.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

“Leve na sua memória para o resto de sua vida as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vencer as provas e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo.”

(Francisco Cândido Xavier)

RESUMO

PINTO, Ane Martiele Taborda Parodes. **Desenvolvimento de método de preparo de amostra para determinação de Cu e Zn em sedimentos e avaliação do grau de contaminação do Canal São Gonçalo em Pelotas-RS.** 2014. 71 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Nos últimos anos, estão sendo realizadas inúmeras pesquisas com a finalidade de avaliar os possíveis impactos ambientais relacionados ao aumento da concentração de metais tóxicos no meio ambiente. Os metais têm sido considerados contaminantes relevantes, devido a sua reatividade e toxicidade. Uma vez no ambiente, esses elementos tendem a distribuir-se nos diversos compartimentos ambientais, especialmente nos sedimentos e na biota, podendo, também ser encontrados nas águas, dependendo das condições ambientais. Desta forma, a contaminação dos sedimentos é utilizada como um importante indicador ambiental de poluição, servindo para mapear, traçar e monitorar fontes antropogênicas de contaminação e/ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais. Metais como o Cu e o Zn são elementos essenciais, mas, em determinadas concentrações, são considerados tóxicos. Margeando a cidade de Pelotas-RS, o Canal São Gonçalo é a principal ligação entre a Lagoa Mirim e a Lagoa dos Patos, sendo de grande importância para a manutenção da biodiversidade. No entanto, pouco se conhece sobre a geoquímica dos sedimentos da região em estudo. Torna-se indispensável para as ações de monitoramento, a determinação dos teores de metais tóxicos presentes no sedimento. Desta forma, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um novo método analítico, empregando a extração assistida por ultrassom para determinação de Cu e Zn no sedimento por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. As amostras de sedimentos foram preparadas utilizando HNO_3 e HF. O limite de detecção obtido foi de 0,83 e 0,44 mg kg^{-1} para Cu e Zn, respectivamente. O método proposto é simples e confiável e fornece resultados precisos e exatos, ajudando na avaliação ambiental do Canal São Gonçalo. O método desenvolvido apresenta uma boa exatidão e precisão, atestada pelas análises de recuperações e do material de referência certificado e pelos valores de desvio-padrão relativo. Através dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que o Canal São Gonçalo, apresenta-se com relevantes índices de metais, uma vez que, em todos os períodos e, praticamente, todos os locais de amostragem, foi possível encontrar diferenças significativas. Em relação aos limites estabelecidos para os metais, no inverno de 2013, os valores de Cu excederam o TEL nos Pontos 0 e 1 e os valores de Zn no Ponto 1, representando uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. No entanto, nenhum metal ultrapassou o PEL, valor que confirma um efeito adverso à biota. Com base nesses resultados, fica evidente a importância de análises do monitoramento contínuo da região, visando garantir que os níveis de contaminação não ultrapassem limites seguros para a biota.

Palavras-chave: cobre; sedimento; ultrassom; zinco.

ABSTRACT

Currently, numerous investigations have been performed in order to evaluate the potential environmental impacts related to the increased concentration of toxic metals in the environment. The metals have been considered relevant contaminants, due to its reactivity and toxicity. Once in the environment, these elements can be distributed in different environmental compartments, especially in sediments and biota, and can also be found in the waters, depending on environmental conditions. Thus, the contamination of sediments is used as an important indicator of environmental pollution and serving for mapping, plot and monitor the anthropogenic sources of contamination and/or anomalies caused by natural geochemistry processes. Metals such as Cu and Zn are essential elements, but in certain concentrations are considered toxic. Bordering the city of Pelotas, the Channel São Gonçalo is the main link between the Lagoa Mirim and Lagoa dos Patos, being of great importance for the maintenance of biodiversity. However, little is known about the geochemistry of the sediments of the study area. It is indispensable for monitoring actions, the determination of the levels of toxic metals present in the sediment. Thus, this paper presents the development of a new analytical method employing ultrasonic assisted extraction for the determination of Cu and Zn in the sediment from Channel São Gonçalo by Flame Atomic Absorption Spectrometry. The sediment samples were prepared using a mixture of HNO_3 and HF. The limits of detection were 0.83 and 0.44 mg kg^{-1} for Cu and Zn, respectively. The proposed method is simple and reliable and provides precise and accurate results, helping in the environmental assessment of the Channel São Gonçalo. The developed method shows good accuracy and precision, attested by the recovery and analysis of certified reference material and by the values of relative standard deviation. Through the results presented here, it can be concluded that the Channel São Gonçalo, it presents significant levels of metals, since in nearly all times and all places sampling were possible to find significant differences. Regarding limits for metals in the winter of 2013, the values of Cu exceeded the TEL in Points 0 and 1 and the values of Zn in Point 1, representing a possible occurrence of adverse effects to the biological community, however no metal exceeded the PEL value that confirms an adverse effect on biota. Based on these results the importance of analyzes of continuous monitoring of the region is evident to ensure that contamination levels do not exceed safe limits for biota.

Keywords: copper, sediment, ultrasonic, zinc.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Localização do Canal São Gonçalo e Pelotas - RS.....	19
Figura 2	Fotos do Canal São Gonçalo.....	20
Figura 3	Locais de disposição irregular de RCD (pontos em azul) no município de Pelotas-RS.....	21
Figura 4	RCD depositados próximo a afluentes do Canal São Gonçalo.....	22
Figura 5	Pontos de coleta das amostras de sedimento no Canal São Gonçalo em Pelotas-RS.....	35
Figura 6	Imagem do amostrador Van Veen.....	36
Figura 7	Foto da saída para as coletas.....	36
Figura 8	Fotos da coleta do sedimento.....	37
Figura 9	Fotos da coleta e retirada do sedimento.....	37
Figura 10	Fotos do sedimento.....	38
Figura 11	Imagem do sedimento seco e macerado.....	39
Figura 12	Imagens da peneira (malha < 50 µm).....	40
Figura 13	Efeito da concentração de HNO ₃ no sinal de absorbância de soluções de amostra de sedimento contendo 1 mg L ⁻¹ de Cu e 0,5 mg L ⁻¹ de Zn.....	49
Figura 14	Efeito da concentração de HF no sinal de absorbância de soluções de amostra de sedimento contendo 1 mg L ⁻¹ de Cu e 0,5 mg L ⁻¹ de Zn.....	50
Figura 15	Efeito da temperatura do banho ultrassônico no sinal de absorbância de soluções de amostra de sedimento contendo 1 mg L ⁻¹ de Cu e 0,5 mg L ⁻¹ de Zn.....	51

Figura 16	Efeito do tempo se sonicação no sinal de absorbância das soluções de amostras de sedimento contendo 1 mg L ⁻¹ de Cu e 0,5 mg L ⁻¹ de Zn.....	52
------------------	--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação granulométrica dos sedimentos.....	24
Tabela 2	Parâmetros instrumentais do espectrômetro para determinação de Cu e Zn.....	32
Tabela 3	Descrição e georreferências dos pontos coletados.....	34
Tabela 4	Parâmetros avaliados para otimização do método de extração assistida por ultrassom para os sedimentos.....	40
Tabela 5	Valores encontrados para umidade expressos em % \pm SD...	46
Tabela 6	Valores encontrados para a análise de matéria orgânica expressos em % \pm SD.....	46
Tabela 7	Resultados encontrados para a análise de granulometria em %.....	47
Tabela 8	Parâmetros de mérito obtidos para Cu e Zn por F AAS.....	53
Tabela 9	Resultados de concentração para Cu e Zn no CRM 2704 (n=3).....	54
Tabela 10	Concentrações medidas de Cu e Zn por F AAS para os ensaios de recuperação (em $\text{mg L}^{-1} \pm \text{SD}$, n=3) em amostras de sedimento.....	55
Tabela 11	Concentrações em $\text{mg kg}^{-1} \pm \text{SD}$ (RSD, %) de Cu e Zn obtidas em amostras de sedimento (n=3).....	56
Tabela 12	Comparação entre os valores mínimos e máximos de Cu e Zn em mg kg^{-1} encontrados em sedimentos provenientes do Canal São Gonçalo e de outros locais da região de Pelotas-RS.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
APHA	Associação Americana de Saúde Pública (do inglês <i>American Public Health Association</i>)
CCME	Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente (do inglês <i>Canadian Council of Ministers of Environment</i>)
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	Material de Referência Certificado (do inglês <i>Certified Reference Material</i>)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental (do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>)
ER	Erro Relativo
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês <i>National Institute of Standards and Technology</i>)
PEL	<i>Probable Effect Level</i>
R	Coeficiente de Correlação Linear
RCD	Resíduos de Construção e Demolição

RSD	Desvio Padrão Relativo (do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>)
SD	Desvio Padrão (do inglês <i>Standard Deviation</i>)
TEL	<i>Threshold Effect Level</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Área de estudo: Canal São Gonçalo.....	19
2.2 Sedimento.....	22
2.3 Metais tóxicos.....	24
2.3.1 Cobre.....	26
2.3.2 Zinco.....	27
2.4 Determinação de metais no sedimento.....	27
2.4.1 Preparo da amostra.....	27
2.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.....	29
3 OBJETIVOS.....	31
3.1 Geral.....	31
3.2 Específicos.....	31
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1 Instrumentação.....	32
4.2 Materiais e Reagentes.....	33
4.3 Amostragem sazonal.....	33
4.4 Caracterização preliminar do sedimento.....	38
4.4.1 Umidade.....	38
4.4.2 Matéria Orgânica.....	39
4.4.3 Granulometria.....	39
4.4.4 Secagem das amostras de sedimento.....	39

4.5 Otimização do método de extração assistida por ultrassom.....	40
4.6 Validação analítica.....	42
4.6.1 Faixa linear de trabalho, limites de detecção e quantificação.....	42
4.6.2 Linearidade.....	42
4.6.3 Precisão.....	43
4.6.4 Exatidão.....	43
4.7 Verificação dos resultados.....	44
4.8 Tratamento estatístico.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1 Caracterização preliminar do sedimento.....	46
5.2 Otimização do método de preparo de amostra.....	48
5.2.1 Concentração de HNO_3	49
5.2.2 Concentração de HF	50
5.2.3 Efeito da temperatura do banho ultrassônico.....	51
5.2.4 Efeito do tempo de sonização.....	52
5.3 Parâmetros de mérito.....	53
5.4 Avaliação da exatidão.....	53
5.4.1 Análise do Material de Referência Certificado.....	53
5.4.2 Ensaio de recuperação.....	54
5.5 Análise dos sedimentos do Canal São Gonçalo.....	55
6 CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente por metais tóxicos é um fator que afeta a qualidade de vida e constitui risco eminente de intoxicação aos seres vivos. Nos últimos anos, estão sendo realizadas inúmeras pesquisas, com a finalidade de avaliar os possíveis impactos ambientais, relacionados ao aumento da concentração de metais tóxicos no meio ambiente. Esses metais são originários de processos litogênicos e/ou atividades antrópicas, como a utilização de fertilizantes em zonas agrícolas, industrialização, atividade mineradora, entre outras.¹ Devido a isso, os níveis de metais tóxicos no meio ambiente têm aumentado seriamente nas últimas décadas. Desta forma, apesar dos bens minerais contribuírem para o desenvolvimento industrial são, também, fontes poluidoras quando lançados em grande quantidade ao meio ambiente.^{2,3} Os ambientes aquáticos acabam sendo, muitas vezes, os coletores finais destes poluentes e facilitadores da mobilidade dessas substâncias.

Os metais têm sido considerados contaminantes relevantes, devido a sua reatividade, toxicidade e, em alguns casos, carcinogenicidade e mutagenicidade. Uma vez no ambiente, esses elementos tendem a distribuir-se nos diversos compartimentos ambientais, especialmente nos sedimentos e na biota, podendo, também, ser encontrados nas águas, dependendo das condições ambientais.⁴

Metais como o Cu e o Zn são elementos classificados como essenciais, pois, ambos são necessários para uma ampla variedade de enzimas e outros componentes celulares que possuem funções vitais e são, cuidadosamente, regulados por mecanismos fisiológicos na maioria dos organismos. Os metais essenciais, se encontrados acima de uma faixa de concentração ótima, passam a exercer uma ação tóxica sobre o desenvolvimento do ser vivo, sendo que há um limite de concentração, acima do qual o metal é letal.⁵

Os sedimentos têm sido reconhecidos como os maiores repositórios de poluentes no ambiente aquático, mesmo quando as concentrações na água são baixas ou inexpressivas. O acúmulo de contaminantes nos sedimentos tende a ocorrer, tanto por mecanismos físico-químicos, como a floculação e a precipitação direta, quanto por adsorção no material particulado e posterior deposição no fundo. Desta forma, a contaminação dos sedimentos é utilizada como um importante

indicador ambiental de poluição, servindo para mapear, traçar e monitorar fontes antropogênicas de contaminação e/ou anomalias causadas por processos geoquímicos naturais.⁶

Pelotas, cidade polo no Sul do Brasil, localizada junto à Lagoa dos Patos, conta com cerca de 320.000 habitantes e, margeando a cidade, o Canal São Gonçalo é a principal ligação entre a Lagoa Mirim e a Lagoa dos Patos.⁷ Sendo de grande importância para a manutenção da biodiversidade, serve, também, como fornecedor de água para a cidade de Rio Grande e, em breve, suprirá o abastecimento da cidade de Pelotas.

Pouco se conhece sobre a geoquímica dos sedimentos da região em estudo, tornando-se indispensável para as ações de monitoramento a determinação dos teores de metais tóxicos no sedimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Área de estudo: Canal São Gonçalo

Margeando a cidade de Pelotas-RS, o Canal São Gonçalo, apresentado nas Figuras 1 e 2, possui cerca de 70 km de extensão, desenvolve-se no sentido SO-NE, faz a intercomunicação entre a Lagoa dos Patos e a Lagoa Mirim e seu principal afluente é o Rio Piratini.⁸ Sua largura varia de 200 a 300 m e sua profundidade média é de 6 m. No trecho entre a cidade de Pelotas e a foz, numa extensão de 10 km, apresenta diversos canais artificiais dragados, para permitir um calado de acesso ao porto de Pelotas de 5,1 m.⁹ O Canal, de um lado delimita-se pelo município de Rio Grande e, do outro lado, pelos municípios de Pelotas, Capão do Leão, Pedro Osório e Arroio Grande.¹⁰

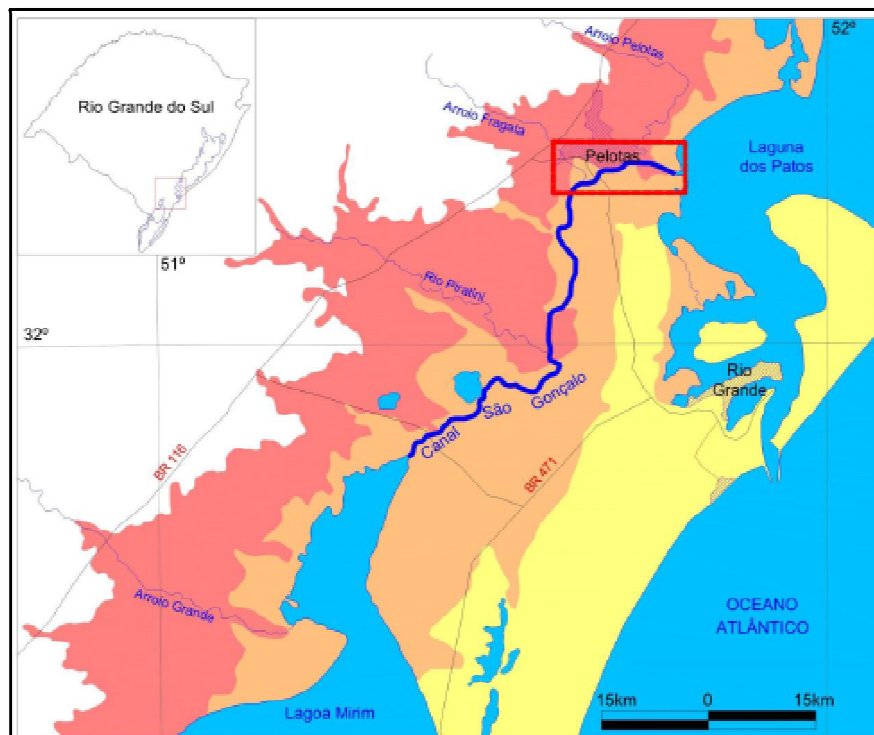


Figura 1 - Localização do Canal São Gonçalo e Pelotas - RS. Fonte: Google maps.



Figura 2 - Fotos do Canal São Gonçalo. Fonte: Google imagens.

A unidade geomorfológica, onde está situado o Canal São Gonçalo, é uma estreita faixa entre o escudo cristalino e as lagoas litorâneas. Como influência do clima, no verão, a ação eólica é favorecida, pois, as superfícies ficam mais secas. Nas estações mais chuvosas, inverno e primavera, a concentração de umidade no solo é muito grande, proporcionando diferenciados fenômenos como alagamentos das áreas mais baixas, ligados à grande precipitação e, conseqüentemente, ao escoamento das águas.¹¹

Em operação, desde março de 1977, a barragem Eclusa localiza-se na extremidade nordeste do Canal São Gonçalo e foi construída com a finalidade de evitar a intrusão de água salgada do estuário da Lagoa dos Patos na Lagoa Mirim, assegurando, assim, a qualidade das águas e um melhor aproveitamento dos recursos naturais para o uso humano (abastecimento de água na cidade de Rio Grande), agrícola (irrigação de lavouras de arroz) e industrial, bem como para auxiliar a passagem de embarcações no desnível artificial, desencadeado pelo barramento de água.¹¹ O Canal São Gonçalo é considerado um canal, pois, as águas correm da Lagoa Mirim para a Lagoa dos Patos na maior parte do tempo, porém, em períodos de eventual estiagem invertem seu fluxo.

O Canal São Gonçalo sofre grande influência de ações antrópicas, tais como: os despejos de efluentes oriundos de indústrias e residências e o acúmulo de resíduos sólidos.

Dentre as possíveis fontes de contaminação deste recurso hídrico também estão as lavouras de arroz irrigado, muito presentes em ambas as margens do Canal, pois, os orizicultores da região de Pelotas o utilizam, tanto para a captação de água com fins de irrigação de suas lavouras, como para a devolução da água

usada, a qual, pode conter resíduos agroquímicos.¹⁰ Dois pontos ocupados, efetivamente, por aglomerações urbanas em sua margem esquerda também causam significativos impactos ambientais no Canal.¹¹

Tessaro e colaboradores¹² observaram, ainda, que a deposição irregular de Resíduos de Construção e Demolição (RCD) ocorrem, com maior frequência, ao longo da malha viária do município de Pelotas e nas margens do Canal São Gonçalo, como é mostrado nas Figuras 3 e 4. Os autores alertam que essa deposição inadequada representa um grave problema ambiental, já que, além de deteriorar a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, contribui para as inundações da área urbana e para a proliferação de vetores de doenças. Em todos os pontos de deposição irregular observados, além do RCD, foram identificados resíduos domésticos, hospitalares, poda de árvores e volumosos. Tais ocorrências são comuns em pontos de deposição de RCD, pois eles acabam atraindo outros tipos de resíduos, agravando os impactos já causados.



Figura 3 - Locais de disposição irregular de RCD (pontos em azul) no município de Pelotas-RS.¹²



Figura 4 - RCD depositados próximo a afluentes do Canal São Gonçalo.¹²

Um dos afluentes que agrava a qualidade da água do Canal São Gonçalo é o Canal do Pepino, um receptor de água superficial de várias zonas urbanas da cidade de Pelotas, que serve, também, como canal de despejo de detritos urbanos e de esgotamento residencial (com tratamento de fossas sépticas ou não). Este canal tem início na zona norte, atravessa a cidade e deságua no Canal São Gonçalo, estando localizado numa região mais baixa do município. Ele tem uma extensão que corta vários bairros da cidade, recebendo descarga líquida de muitas zonas urbanas.¹³ Entre outros afluentes importantes que deságuam no Canal São Gonçalo estão o Arroio Pelotas, o Arroio Fragata, o Canal Santa Bárbara, o Canal Prolongamento da Avenida Bento Gonçalves e o Canal Prolongamento da Avenida São Francisco de Paula.

Estes contaminantes alteram a qualidade do habitat e provocam modificações no sedimento do Canal. No entanto, pouco se sabe, até o momento, sobre o impacto ambiental que o mesmo está sofrendo.

2.2 Sedimento

Sedimento é todo material originado da destruição (decomposição) de qualquer tipo de rocha ou material de origem biológica, transportado e depositado

(alóctone) ou apenas depositado (autóctone) na superfície terrestre. Os sedimentos compõem-se de partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química.¹⁴

Um diagnóstico ambiental abrangente deve integrar informações dos compartimentos água e sedimento. As concentrações de poluentes na água indicam a carga que o ambiente recebe, no momento da coleta, enquanto o sedimento reflete a contaminação ocorrida e acumulada, no sistema, ao longo de um período de tempo. Por estas razões, o uso do sedimento, como instrumento de avaliação da qualidade dos ecossistemas aquáticos, tem atenção da comunidade científica mundial, desde a década de 80.¹⁴ A poluição dos sedimentos está, diretamente, ligada com a poluição das águas e tem origem em diversas fontes, como: efluentes domésticos, efluentes industriais, carga urbana e agrícola. A situação é mais crítica nas regiões em que existem atividades portuárias, depósito de resíduos industriais e urbanos.¹⁵ Metais associados ao sedimento representam um risco direto para material detritico e organismos bentônicos que se alimentam de depósitos, e pode, também, representar uma fonte, a longo prazo, de contaminação.¹⁶

Os metais não são distribuídos de forma homogênea nos diferentes tamanhos de grãos presentes nos sedimentos. A fração fina é a que concentra os maiores teores de metais, devido a sua alta área superficial e capacidade adsortiva. As frações mais finas compreendem os principais carreadores dos componentes naturais e antropogênicos, a partir da coluna d'água.¹⁷ A necessidade de se conhecer a fração, quimicamente ativa do sedimento, tem levado vários pesquisadores a utilizarem frações finas ($< 63 \mu\text{m}$) para as análises.¹⁸

Com isso, o sedimento tem sido amplamente utilizado como indicador ambiental, uma vez que o sedimento tem capacidade de acumular elementos, atuar como agente transportador e, ainda, servir de possível entrada de contaminação.³ Como os sedimentos são levados pelos rios para outros cursos de água, as análises dos sedimentos, em vários pontos de uma região de interesse, servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes.¹⁹

Caracterização do sedimento

Em estudos que envolvem sedimentos, são consideradas essenciais a avaliação de umidade, matéria orgânica e granulometria.¹⁴

A água intersticial, representada, em parte, pelo teor de umidade dos sedimentos, é o principal meio de transporte dos metais na coluna sedimentar.²⁰ Já a matéria orgânica dos sedimentos é importante na retenção/sorção de diversas espécies dissolvidas e particuladas, a exemplo dos metais.¹⁴

O termo granulometria refere-se às proporções relativas entre partículas de diferentes dimensões que entram na composição de solos, sedimentos e agregados.¹⁴ A Tabela 1 apresenta a classificação granulométrica dos sedimentos, de acordo com a Escala Granulométrica de Wentworth.²¹

Tabela 1 - Classificação granulométrica dos sedimentos.

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

*Phi (ϕ) corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm).

2.3 Metais tóxicos

Os metais tóxicos estão presentes no meio ambiente, mesmo que não haja ação antrópica. O aumento em sua concentração pode ocorrer tanto por processos naturais, quanto por atividades humanas. O intemperismo e a lixiviação do solo são exemplos de processos naturais que geram o aparecimento de metais tóxicos na

água e no solo. Todavia, a extração e o beneficiamento de metais, rejeitos industriais, efluentes domésticos, insumos agrícolas, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis e descarte de lodo de esgoto são atividades antrópicas, associadas à contaminação do meio ambiente por metais.^{22,23}

A disponibilidade dos metais tóxicos depende da presença do elemento na solução do sedimento, a qual é governada pela composição e pela reação dos sistemas, pelas condições de oxirredução e pela cinética das reações, que dependem de características do sedimento e da tendência em formar compostos precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica presente nos sedimentos e adsorver outros minerais.¹

Os efeitos tóxicos dos metais e dos seus compostos são determinados pelo índice e pelo alcance com que os metais ou compostos se convertem em uma forma biodisponível. Ao ingressar no ambiente, os íons livres do metal podem ligar-se com matéria orgânica, reduzindo-os à quantidade que está biodisponível.¹

Dos muitos contaminantes químicos ambientais, os metais tóxicos são proeminentes poluentes ambientais, devido à sua não degradação, bioacumulação e natureza tóxica. O acúmulo destes no ambiente aquático, como sedimentos, provoca um risco potencial para a saúde humana devido à transferência em meio aquático, absorção pelas plantas e sua posterior introdução na cadeia alimentar.²⁴

A presença de um metal em um corpo d'água pode afetar os seres que ali habitam de duas formas básicas: pode ser tóxico ao organismo ou pode ser bioacumulado, tendo seu efeito potencializado ao longo da cadeia alimentar. A biomagnificação consiste no aumento progressivo da concentração do metal, à medida que se avança na cadeia alimentar. A biomagnificação decorre dos seguintes fatores: a necessidade de um grande número de seres do nível trófico anterior para alimentar um ser do nível trófico posterior e o contaminante não é metabolizável, mas é lipossolúvel, acumulando-se nos tecidos gordurosos dos seres vivos.²⁵

Os metais desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos. Suas propriedades demonstram-se fundamentais na manutenção da estrutura tridimensional de biomoléculas essenciais ao metabolismo celular. No entanto, enquanto alguns metais são necessários em quantidades mínimas para os seres

vivos, outros não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo.²⁶

Dentre os metais, há os denominados como essenciais que desempenham papel importante no metabolismo, quando em baixa concentração; e os não essenciais que, geralmente, são tóxicos e não desempenham nenhuma função biológica conhecida. O aumento da concentração dos elementos essenciais acarreta em melhoria no desenvolvimento do organismo que passa, de deficiente para saudável. Entretanto, acima de uma determinada faixa de concentração, este elemento passa a exercer uma ação tóxica contra o organismo, influenciando, portanto, em seu desenvolvimento e, acima de um limite de concentração, o elemento torna-se letal para o organismo. Para os elementos não essenciais, há uma faixa de concentração em que o organismo tolera a sua presença. Contudo, acima de determinados limites de concentração, este se torna tóxico e, em seguida, letal para o organismo.⁵

Para o ser humano, existem 14 metais essenciais: Ca, K, Na, Mg, Fe, Zn, Cu, Sn, V, Cr, Mn, Mo, Co e Ni.²⁷ Dessa relação, pode-se constatar que até alguns metais considerados tóxicos em concentrações elevadas, como Zn, Cu, Cr e Ni, são fundamentais ao metabolismo, mesmo em baixas concentrações.⁵

2.3.1 Cobre

Para os seres vivos, o Cu é um elemento essencial. Depois do Fe e Zn, ele é o metal traço mais abundante em humanos que necessitam de uma ingestão diária de 2 a 5 mg. Sua relevância biológica deve-se ao fato de ele participar da composição de um grande número de proteínas e enzimas, desempenhando funções primordiais em inúmeros processos bioquímicos.²⁸ Os sintomas associados com a deficiência de Cu em seres humanos incluem normocítica, anemia hipocrômica, leucopenia e osteoporose.²⁹

No entanto, exposição a níveis excessivos de Cu pode resultar em certo número de efeitos adversos à saúde, incluindo danos ao fígado e rins, anemia, imunotoxicidade e desenvolvimento de toxicidade.²⁹

2.3.2 Zinco

O Zn possui ligações fracas, que o disponibilizam, facilmente, para o ambiente. Biologicamente, é um dos metais mais importantes em um ser humano adulto. Cerca de 2g de Zn estão distribuídos por todo o corpo, presentes em diversas enzimas, que favorecem o bom funcionamento do sistema imunológico, auxiliando na cicatrização de ferimentos e na síntese de proteínas, sendo importante para manter o equilíbrio ácido-base no organismo e manter em ordem as percepções de sabor e odor.^{30,31}

Recomenda-se uma ingestão diária de 8 mg de Zn, sua deficiência tem sido associada com dermatite, anorexia, retardo do crescimento, dificuldade de cicatrização, hipogonadismo com capacidade reprodutiva prejudicada e função imunológica e mental deprimida. Um aumento da incidência de más formações congênitas em bebês também tem sido associada com a deficiência de Zn nas mães. A deficiência de Zn pode, inclusive, ter um impacto sobre a carcinogênese de outros produtos químicos, embora a tendência da influência pareça variar com o agente carcinogênico. No entanto, sua exposição excessiva poderá causar intoxicação, náuseas, cólicas abdominais, dores de estômago agudas, diarreia, febre, etc.²⁹

2.4 Determinação de metais no sedimento

2.4.1 Preparo da amostra

Hoje em dia, os objetivos a serem atingidos dentro de uma análise química são: os melhores resultados, no menor tempo possível, com contaminação mínima, baixo consumo de reagentes, menor geração de resíduos e o mínimo de desperdício.³² O preparo da amostra é a etapa mais crítica, dentro de um protocolo analítico ou uma sequência analítica, ela envolve, desde a simples diluição até a solubilização parcial ou total, de modo que este passo é o tempo limite, exigindo 61 % do tempo total para realizar a análise completa, e é responsável por 30 % dos erros que podem acontecer.³³

Dois procedimentos básicos são, normalmente, utilizados para o preparo de amostras: a decomposição a seco ou por via úmida, sendo esta última a mais empregada. O preparo das amostras pode ser feito por diluição simples, no caso de amostras líquidas, com aquecimento para pré-concentração, e através de dissolução parcial ou total, no caso de amostras sólidas.³²

A metodologia analítica para a extração dos metais e semimetais em amostras de sedimento consiste, normalmente, em realizar um ataque com ácidos minerais fortes e aquecimento. Existem diferentes procedimentos para este fim: a decomposição total ou mineralização ácida, que pode ser efetuada em presença de ácido fluorídrico e ácido nítrico; a decomposição parcial que é realizada em presença de peróxido de hidrogênio e a decomposição pseudototal que ocorre em presença de ácido perclórico. Procedimentos descritos nos documentos da *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos: EPA SW 846: métodos 3050B (exceto Hg) e 3051A (todos os metais e semi-metais) e, de acordo com a Resolução Nº 454 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 01 de novembro de 2012.³⁴ Na qual, empregam, em sua maioria, sistemas abertos ou semiabertos, através do uso de chapas de aquecimento, banho-maria ou blocos de digestão. Por exemplo, Caldas e Sanches Filho³⁵ utilizaram, para o preparo das amostras de sedimentos, uma chapa de aquecimento e o método de decomposição pseudototal; Betemps e Sanches Filho³⁶ utilizaram o banho-maria e a decomposição pseudototal; Jesus e colaboradores¹⁷ e Belo e colaboradores³⁷ utilizaram chapa de aquecimento e a decomposição parcial; Carmo e colaboradores⁴ utilizaram bloco digestor e decomposição pseudototal; Cotta e colaboradores⁶ e Antunes e colaboradores³⁸, bloco digestor e a decomposição parcial e Siqueira e Aprile³⁹, chapa elétrica e decomposição total. E, em sistemas de micro-ondas como os trabalhos de Melo e colaboradores⁴⁰, utilizando a decomposição pseudototal e a decomposição total demonstrado nos estudos de Bettinelli e colaboradores⁴¹, Sandroni e colaboradores⁴² e Silva e colaboradores⁴³.

Extração assistida por ultrassom

Nos últimos anos, observou-se um crescente desenvolvimento de métodos de preparo de amostras em espectrometria atômica, utilizando o ultrassom. O uso de ondas ultrassônicas foi empregado, inicialmente, em métodos de análise de gases,

em eletroquímica para aceleração da deposição eletrolítica de íons metálicos em solução e para a degaseificação de soluções. Atualmente, as bolhas de cavitação produzidas por ondas ultrassônicas também, têm sido utilizadas para acelerar a dissolução de sólidos em solução ácida e, hoje, é uma alternativa simples e de baixo custo para o preparo da amostra de diferentes tipos. Os principais efeitos do uso das ondas ultrassônicas em processos de decomposição são a desagregação e ruptura do material pela ação de microjatos, aumentando a superfície de reação; o aumento da atividade química, a partir de espécies presentes no solvente; a renovação do solvente na interface solvente-soluto sólido e, até mesmo, na fusão do sólido, devido às temperaturas extremas, atingidas no momento do colapso das bolhas de cavitação. Em misturas de solventes com HF, a ação das bolhas de cavitação minimiza a formação de filmes superficiais insolúveis na interface solvente-soluto e facilita a absorção do ácido para o interior do sólido.⁴⁴

Na extração ou decomposição assistida por ultrassom, um meio de ácido diluído é, normalmente, utilizado, diminuindo, assim, os valores dos brancos e, reduzindo o consumo de reagentes,⁴⁵ o tempo é menor em comparação com a digestão ácida tradicional e, também, a quantidade de amostra utilizada.⁴⁶ Este método, utilizando um sistema fechado em um banho ultrassônico, permite o preparo de várias amostras ao mesmo tempo, sem que ocorra perda e minimizando a contaminação. Uma série de trabalhos tem sido publicados com o uso do ultrassom em diferentes amostras de interesse ambiental como os sedimentos, sendo citados alguns exemplos de trabalhos com o uso do ultrassom os de Ribeiro e colaboradores⁴⁷; Vieira e colaboradores⁴⁸; Elik⁴⁹; Arain e colaboradores⁵⁰; Brunori e colaboradores⁵¹; Arain e colaboradores⁵²; Frena e colaboradores⁵³. O que reforça o poder da sua utilização para o desenvolvimento de metodologias com economia de tempo para a determinação de metais em amostras ambientais.

2.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS)

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) é uma técnica analítica bem sucedida e uma das mais utilizadas na determinação de elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão e, até mesmo, gasosas, podendo estar

associada a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação.⁵⁴ Apresenta algumas vantagens quando comparada às outras técnicas analíticas, tais como, menor custo do equipamento, menor custo operacional, facilidade de operação, além do reduzido número de linhas espectrais, que acarreta uma possibilidade bem menor de interferência por sobreposição de linhas. Quanto às desvantagens, esta técnica apresenta faixa linear de trabalho, relativamente pequena, elementos não metálicos como P e S não são determinados facilmente e, principalmente, é considerada uma técnica monoelementar, fato que é reconhecido como sendo a maior desvantagem.⁵⁵

A técnica utiliza, basicamente, o princípio de que átomos livres (estado gasoso), gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral.

Na técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (F AAS), o atomizador é constituído pela própria chama, que é formada pela combinação de diferentes gases comburentes e oxidantes.⁵⁶ A técnica de F AAS funciona através da introdução da amostra na chama, por meio de nebulização convencional, onde ocorrem inúmeros processos físico-químicos, até ser dissociada em seus átomos constituintes que estarão aptos para receber a radiação provinda de uma fonte, a lâmpada de cátodo oco. Assim, a radiação eletromagnética, na parte visível do espectro e a característica de cada elemento, é dirigida para o centro da chama e é, parcialmente absorvida, em uma forma característica de átomos presentes. É uma técnica relativamente barata e simples de operar, com pouca interferência. No entanto, alguns elementos refratários não podem ser determinados com boa sensibilidade, porque a temperatura da chama, frequentemente, não é suficientemente quente para provocar a atomização completa, desta forma, níveis traço de B, W, Ta, Zr, Sn e As não pode ser determinados por F AAS. Além disso, F AAS utiliza um volume, relativamente grande de amostra, e uma técnica relativamente lenta, pois, é mais usada quando apenas elementos individuais ou alguns elementos devem ser determinados em uma amostra. Quando um grande número de elementos requer medição, outras técnicas podem ser substancialmente mais rápidas.⁵⁶

Vários trabalhos que realizaram a determinação de metais em sedimentos, pela técnica de espectrometria de absorção atômica, podem se encontrados na literatura.^{35,36,38,57,58}

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um método de preparo de amostra, através do uso da extração assistida por ultrassom para a determinação de Cu e Zn em amostras de sedimentos, utilizando a Espectrometria de Absorção Atômica em Chama.

3.2 Específicos

- Realizar a amostragem do sedimento nos locais de estudo, ao longo do Canal São Gonçalo, em todas as estações do ano de 2013 e no verão de 2014;
- Preparar e acondicionar as amostras para posterior análise;
- Realizar a caracterização preliminar do sedimento;
- Desenvolver um método de preparo de amostra usando a extração assistida por ultrassom;
- Estabelecer as melhores condições de análise para a determinação por F AAS;
- Avaliar a exatidão do método desenvolvido através da análise de material de referência certificado de sedimento;
- Determinar as concentrações de Cu e Zn nas amostras de sedimento coletadas em diferentes períodos;
- Avaliar a influência sazonal e dos pontos coletados com a presença dos metais e o grau de contaminação do Canal São Gonçalo.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

As determinações de Cu e Zn foram realizadas usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica em Chama em um espectrômetro da marca Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 equipado com lâmpada de deutério para correção do sinal de fundo. Foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de Cu (Perkin Elmer, Part No. N305-0121) e de Zn (Perkin Elmer, Part No. N305-0191). O acetileno com 99,7% de pureza foi usado como gás combustível (Linde®) e como gás oxidante, ar comprimido.

Foram realizados estudos de otimizações das condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica em chama com a finalidade de fixar as melhores condições para a determinação de Cu e Zn. Os parâmetros estudados foram: intensidade da corrente de lâmpada (10, 15 e 20 A), fenda espectral (1,8 e 2,7 nm), vazão de gás acetileno (2,0; 2,5 e 3,0 L min⁻¹) e altura do queimador (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mm). O procedimento adotado consistiu na injeção da solução padrão de Cu de 0,5 mg L⁻¹ e Zn de 1,0 mg L⁻¹, cuja leitura foi realizada em triplicata (n=3) avaliando cada um dos parâmetros mencionados. A escolha da melhor condição foi realizada de acordo com a intensidade do sinal e dos desvios padrão das leituras obtidos. Os parâmetros instrumentais de referência são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros instrumentais do espectrômetro para determinação de Cu e Zn.

Parâmetros	Cu	Zn
Comprimento de onda (nm)	324,75	213,86
Fenda espectral (nm)	2,7	2,7
Corrente da lâmpada (mA)	15	15
Vazão de ar (L min ⁻¹)	10	10
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	2,5	2,5
Altura do queimador (mm)	0,5	0,5

Para a extração de metais no sedimento pelo método proposto, foi utilizado banho ultrassônico Elmasonic modelo S4OH. Todas as amostras foram pesadas utilizando um balança analítica Ohaus Adventurer modelo AR 2140 com uma resolução de 0,1 mg e tara máxima de 210 g. Para a secagem e análise de umidade foi utilizada estufa de secagem e renovação de ar Tecnal modelo TE-394/2, e para ensaio de matéria orgânica, uma mufla Quimis modelo 318D24.

4.2 Materiais e Reagentes

A água ultrapura empregada no preparo das soluções foi obtida através de um sistema de purificação de água Direct-Q 3 (Millipore Corporation), com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Os reagentes de grau analítico empregados foram o HF 40 % (v/v) (Vetec) e o HNO_3 65% (v/v) (Vetec) o qual foi purificado a partir de um sistema de destilação de sub-ebulição em quartzo MA-075 (Marconi). Foi utilizado também H_3BO_3 4,5 % (m/v) preparado a partir do H_3BO_3 P.A. da Sigma.

Para a construção das curvas de calibração, utilizaram-se padrões de Cu e Zn que foram preparados a partir da diluição de soluções estoque contendo 1000 mg L^{-1} (Titrisol ® Merck). As soluções de calibração de Cu e Zn foram preparadas no mesmo meio ácido empregado para o preparo das amostras, ou seja, em HNO_3 8,7 % (v/v), HF 2,7 % (v/v) e H_3BO_3 2,4 % (m/v). A faixa de concentração dos padrões de calibração utilizada foi de 0 a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ para Cu e 0 a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Zn. O material de referência certificado CRM 2704 - *Buffalo River Sediment* (sedimento de rio), do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) foi utilizado para a avaliação da exatidão do método proposto. Os recipientes de plástico e as vidrarias foram mantidos em imersão em solução de HNO_3 10% (v/v) por 48h, em seguida foram rinsados várias vezes com água ultrapura e secos para posterior utilização.

4.3 Amostragem sazonal

Em estudos de sedimento há de se considerar também a variabilidade temporal, já que as variações sazonais podem influenciar a disponibilidade de contaminantes. Em reservatórios, a dinâmica de circulação/estratificação altera a relação de oxirredução das camadas profundas de água e, em períodos de seca, a

exposição do sedimento marginal. Em rios, ocorre deposição de sedimentos finos no período da seca e lavagem desse material nas chuvas.¹⁴

De acordo com os objetivos do trabalho, planejaram-se cuidadosamente todas as etapas, definindo o número, frequência e duração das amostragens; determinando as técnicas de coleta e preservação de amostras e o desenvolvimento da metodologia.

As amostras de sedimento analisadas foram coletadas em 5 pontos distintos do Canal São Gonçalo (Pontos 0, 1, 2, 3 e 4), nas quatro estações do ano de 2013, e no verão de 2014, totalizando 5 campanhas amostrais e 25 amostras, em triplicata. Todos os pontos de coleta foram devidamente identificados com o auxílio de um GPS (Global Positioning System) modelo GarminEtrex Vista® H, os quais estão definidos na Tabela 3 e identificados na imagem apresentada na Figura 5.

Tabela 3 - Descrição e georreferências dos pontos coletados.

Georreferências			
	Descrição dos pontos	Latitude	Longitude
P 0	No Arroio Pelotas	31°76'14.72"	52°28'82.49"
P 1	Próximo a região da Balsa de Pelotas	31°78'25.02"	52°31'89.03"
P 2	Entre o Porto de Pelotas e a ponte que atravessa a BR 392	31°79'11.84"	52°34'86.73"
P 3	Próximo a barragem Eclusa do São Gonçalo	31°82'03.16"	52°39'27.52"
P 4	Próximo a fazenda Paineira, antes do rio Piratini	31°90'81.14"	52°38'12.98"

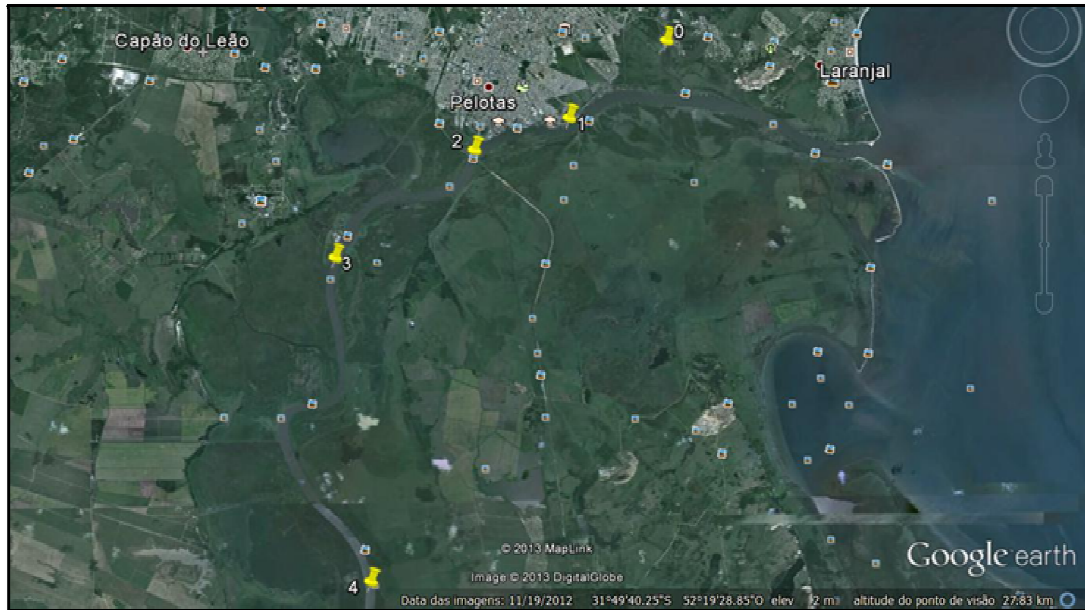


Figura 5 - Pontos de coleta das amostras de sedimento no Canal São Gonçalo em Pelotas-RS. Fonte: Google Earth.

Amostrador Van Veen

As amostras de sedimento foram coletadas com o auxílio de uma draga de aço inoxidável do tipo “Van Veen”. O pegador Van Veen (Figura 6) é muito utilizado para amostragem de fundos de areia, cascalho e argila, capaz de escavar (“morder”) substratos grossos devido ao seu peso elevado e sistema de alavanca. Construído em aço inoxidável polido. Possui um sistema de fechamento formado por corda e caçamba em semicírculo. A fixação dos braços na borda das garras fornece maior estabilidade na descida e no fechamento deste pegador. A presença de orifícios no topo da caçamba minimiza a formação de ondas de choque na descida, evitando a lavagem da camada superficial do sedimento e o afastamento da epifauna, e permitindo maior velocidade de operação. O pegador Van Veen pode ser utilizado em ambiente marinho e estuarino, água doce, rios profundos e margens de reservatórios. Seu uso se dá em substrato grosso e duro (arenoso a cascalho), para ensaios químicos, toxicológicos, microbiológicos e de comunidades bentônicas.¹⁴

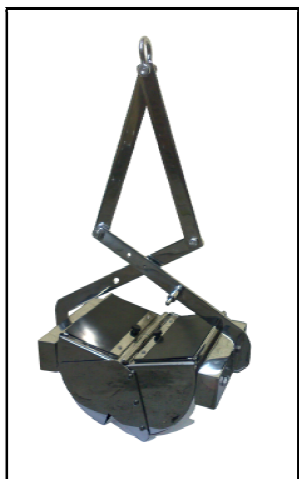


Figura 6 - Imagem do amostrador Van Veen.

Para isto, coletou-se a camada de sedimento superficial (0 a 5 cm de profundidade). As amostras foram retiradas da porção central do material retido no pegador com uma colher de plástico (sem contato com as paredes do mesmo), armazenado em potes de polietileno devidamente identificados e previamente descontaminados, colocados sob refrigeração à $\pm 4^{\circ}\text{C}$ em caixa térmica até transporte ao laboratório. Toda a vidraria utilizada permaneceu previamente em imersão por 48 h em HNO_3 10% (v/v) e depois foram rinsadas com água deionizada. As imagens da coleta são apresentadas nas Figuras 7 a 10.

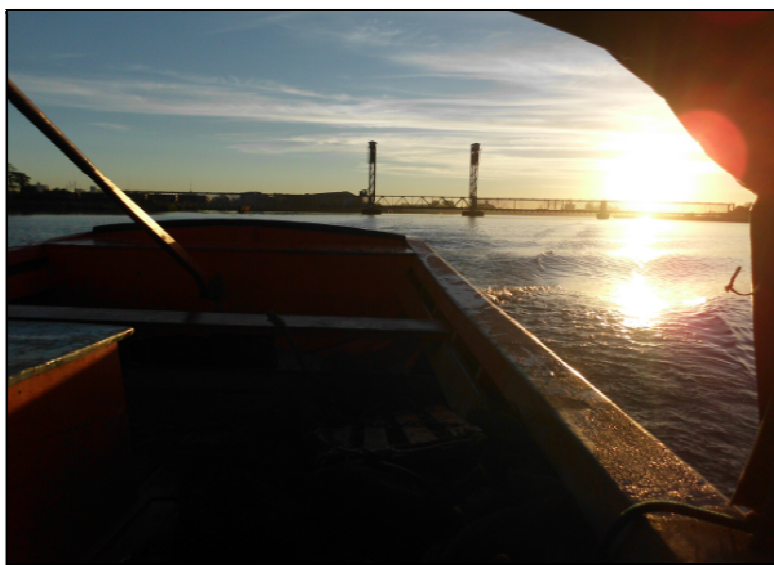


Figura 7 - Foto da saída para as coletas.



Figura 8 - Fotos da coleta do sedimento.



Figura 9 - Fotos da coleta e retirada do sedimento.



Figura 10 - Foto do sedimento.

4.4 Caracterização preliminar do sedimento

As análises foram realizadas logo após a chegada das amostras no laboratório. Com exceção da análise de matéria orgânica e do teor de umidade, em que os sedimentos foram analisados *in natura*, as demais análises (granulometria e determinação de metais) foram realizadas utilizando-se as amostras de sedimento secas em estufa por 48 h a 60°C.

4.4.1 Umidade

O ensaio do teor de umidade foi realizado pelo método gravimétrico, onde 20 g de amostra foram secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas até peso constante, segundo método descrito pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).⁵⁹

4.4.2 Matéria orgânica

Foi avaliada indiretamente por perda de voláteis a 550°C usando um forno mufla por um período de 4 h, segundo metodologia padrão da *American Public Health Association* (APHA).⁶⁰

4.4.3 Granulometria

A análise granulométrica do sedimento foi realizada por peneiramento para os sedimentos grosseiros, classificando os tamanhos de grãos de acordo com a escala de Wentworth. O método utilizado nesta análise foi descrito por Suguio.²¹

4.4.4. Secagem das amostras de sedimento

As amostras de sedimentos a serem analisadas foram secas em estufa durante o período de 48 h a 60°C, conforme mencionado anteriormente. As amostras secas foram então maceradas com o auxílio de grau de ágata e pistilo, tendo como resultado o sedimento apresentado na Figura 11. Após, a amostra obtida foi peneirada em peneira de poliéster com malha <50 µm (Figura 12), sendo esta fração escolhida para o tratamento químico.

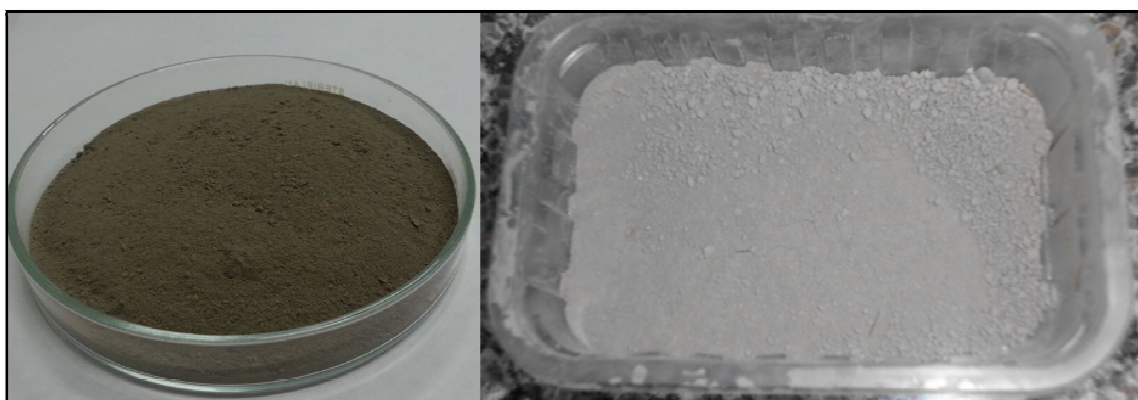


Figura 11 - Imagem do sedimento seco e macerado.



Figura 12 - Imagens da peneira (malha < 50 μm).

4.5 Otimização do método de Extração Assistida por Ultrassom

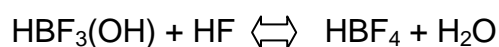
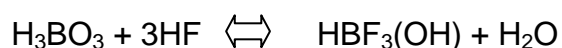
Para otimização do procedimento de preparo de amostra usando a extração assistida por ultrassom, foram utilizadas amostras de sedimentos com 1 mg L^{-1} de Cu e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn para avaliação do sinal analítico. Os estudos de otimização foram realizados usando uma quantidade fixa de amostra de sedimento (100 mg) devido essa ser a massa ideal de amostra para uma completa decomposição do sedimento. Variaram-se a concentração de HNO_3 , HF, temperatura e tempo de sonicação no banho ultrassônico, conforme demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros avaliados para otimização do método de extração assistida por ultrassom para os sedimentos.

Parâmetros	Faixa de estudo							
Concentração de HNO_3 % (v/v)	4,3	8,6	13,0	17,3				
Concentração de HF % (v/v)	1,3	2,6	4,0	5,3				
Temperatura de digestão ($^{\circ}\text{C}$)	25	30	40	50	60	70	80	
Tempo de sonicação (min)	30	60	90	120				

Através das variações destes parâmetros, avaliaram-se os melhores sinais de absorbância de Cu e Zn obtidos para a escolha das condições ideais para o método de extração dos metais das amostras de sedimentos.

Segundo Krug⁴⁴, o mascaramento de íons fluoreto com H_3BO_3 é recomendado, quando há compatibilidade com o método de determinação do analito de interesse. A reação do H_3BO_3 com o HF ocorre em um processo com duas etapas, como apresentado abaixo pelas equações:



Assim, após o estudo da concentração de HF, adicionou-se uma concentração de H_3BO_3 , para garantir o mascaramento dos íons fluoreto, uma vez que o resíduo do mesmo pode danificar as partes do instrumento de medida, como o nebulizador.

Método otimizado

Após estabelecidas as melhores condições de preparo das amostras usando a extração assistida por ultrassom, o seguinte método foi utilizado para todas as amostras analisadas: pesaram-se, em três porções (triplicata), aproximadamente 100 mg de sedimento diretamente em frascos graduados de polipropileno de 50 mL, seguidos da adição de 2 mL de HNO_3 65% (v/v) e 1 mL de HF 40 % (v/v). Os frascos foram fechados e colocados em banho ultrassônico por 1 h a 25°C. Após, adicionaram-se 8 mL de H_3BO_3 e então, o volume de 15 mL foi completado com água deionizada. Em paralelo a cada decomposição foram realizadas análises de brancos.

4.6 Validação analítica

Os parâmetros de mérito avaliados para realizar a validação do método desenvolvido para determinação de Cu e Zn em sedimentos foram: faixa linear de trabalho, limites de detecção e quantificação, linearidade, precisão e exatidão.

4.6.1 Faixa linear de trabalho, limites de detecção e quantificação

As faixas lineares de trabalho empregadas foram de 0 a 2,5 mg L⁻¹ para Cu e 0 a 1,0 mg L⁻¹ para Zn. O limite de detecção (LD) corresponde à menor quantidade de um analito a qual pode ser detectado. Na prática, é determinado como a menor concentração do analito a qual pode ser diferenciada do ruído do sistema, com segurança. Os limites de detecção foram determinados a partir de alguns parâmetros obtidos pela curva de calibração: o desvio padrão (SD) de 10 leituras do branco analítico e o coeficiente angular (a) da curva para cada analito, e calculado através da Equação 1 abaixo:⁶¹

$$LD = 3 \times SD_{\text{Branco}} / a \quad (1)$$

O limite de quantificação (LQ) corresponde à menor quantidade de um analito a qual pode ser quantificada com nível aceitável de precisão e exatidão. Foi calculado segundo a Equação 2 abaixo:⁶¹

$$LD = 10 \times SD_{\text{Branco}} / a \quad (2)$$

4.6.2 Linearidade

Este parâmetro de mérito foi avaliado pelo cálculo do coeficiente de correlação linear da curva de calibração (R). Foram consideradas como satisfatórias as curvas com valores de R maiores ou iguais a 0,99.

4.6.3 Precisão

A estimativa do desvio padrão relativo (RSD) das leituras foi calculada pela Equação 3 e permitiu a avaliação da precisão do método desenvolvido.

$$\text{RSD (\%)} = (\text{SD}/\text{X}) \cdot 100 \quad (3)$$

Onde SD é igual à estimativa de desvio padrão das medidas, X é igual à concentração média.

4.6.4 Exatidão

A exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Os processos normalmente utilizados para avaliar a exatidão de um método são, entre outros: uso de materiais de referência, participação em interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.⁶² A exatidão do método foi avaliada a partir da realização de ensaios com um material de referência certificado de sedimento de rio, o CRM 2704. A recuperação reflete a exatidão e seu valor é calculado com auxílio da Equação 4:

$$\text{R\%} = (\text{C}/\text{C}_{\text{CRM}}) \cdot 100 \quad (4)$$

onde C é a concentração média das recuperações obtidas para n repetições e C_{CRM} é a concentração verdadeira. Considerou-se o intervalo de recuperação de 80 a 120% como suficiente para aceitação da exatidão da metodologia empregada.

Segundo o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO),⁶¹ uma outra forma de se avaliar a exatidão do método é por meio do cálculo do erro relativo (ER), expresso em percentagem por meio da expressão:

$$\text{ER} = \frac{\text{X}_{\text{lab}} - \text{X}_{\text{v}}}{\text{X}_{\text{v}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Onde: X_{lab} = valor obtido experimentalmente ou média aritmética de valores obtidos e X_{v} = valor aceito como verdadeiro (valor certificado do CRM).

Ensaio de recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike). As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa de uso do método.⁶¹

Foram realizadas adições de diferentes concentrações dos analitos Cu (0,5; 1,5 e 2,0 mg L⁻¹) e Zn (0,28; 0,5 e 0,80 mg L⁻¹) e avaliou-se as suas recuperações, através da Equação 6:

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C1 - C2}{C3} \times 100 \quad (6)$$

Onde: C1 = concentração do analito na amostra fortificada; C2 = concentração do analito na amostra não fortificada e C3 = concentração do analito adicionada à amostra fortificada.

4.7 Verificação dos resultados

Para a verificação do impacto causado pela presença desses metais poluentes, foram considerados critérios interpretativos para avaliar a qualidade dos sedimentos com relação aos poluentes químicos, estabelecido pela legislação Canadense *Canadian Council of Ministers of Environment (CCME)*,⁶³ e adotado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB),⁶⁴ o qual definiu dois limites e três faixas para sedimentos de águas doces, salobras e salinas:

1. TEL ("*Threshold Effect Level*"), que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica;
2. PEL ("*Probable Effect Level*"), que é o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica;
3. E a faixa entre o TEL e o PEL que representa uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica.

4.8 Tratamento estatístico

A diferença entre as médias das concentrações encontradas para os metais foi avaliada pela análise de variância com dois fatores, com um nível de significância de 5 %. Foram testadas as diferenças entre as médias dos pontos de amostragem e os períodos de coleta. A análise estatística foi conduzida utilizando o software Assistat 7.7 beta.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização preliminar do sedimento

Os resultados de umidade, matéria orgânica e granulometria de todas as coletas e pontos amostrados estão apresentados nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente.

Tabela 5 - Valores encontrados para umidade expressos em % \pm SD.

Umidade (%)					
Coletas	Ponto 0	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
1 (Verão 2013)	74,2 \pm 0,9	76,9 \pm 1,0	75,1 \pm 0,7	67,1 \pm 0,6	69,6 \pm 1,1
2 (Outono 2013)	64,0 \pm 1,7	84,6 \pm 0,9	79,7 \pm 0,04	77,4 \pm 0,1	73,9 \pm 1,0
3 (Inverno 2013)	86,5 \pm 0,3	86,6 \pm 0,01	85,1 \pm 0,8	72,6 \pm 0,4	65,7 \pm 2,4
4 (Primavera 2013)	71,9 \pm 0,7	59,7 \pm 2,1	60,6 \pm 1,3	51,3 \pm 1,4	57,7 \pm 0,03
5 (Verão 2014)	47,3 \pm 2,6	42,3 \pm 0,9	55,1 \pm 1,2	59,9 \pm 0,8	45,0 \pm 3,1

Tabela 6 - Valores encontrados para a análise de matéria orgânica expressos em % \pm SD.

Matéria Orgânica (% \pm SD)					
Coletas	Ponto 0	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
1 (Verão 2013)	8,2 \pm 0,6	8,7 \pm 0,5	6,7 \pm 0,2	3,8 \pm 0,6	4,4 \pm 0,1
2 (Outono 2013)	5,9 \pm 1,2	10,4 \pm 0,4	8,3 \pm 0,09	6,0 \pm 0,7	5,2 \pm 0,1
3 (Inverno 2013)	10,5 \pm 0,6	11,0 \pm 1,2	7,8 \pm 0,4	2,5 \pm 0,9	3,9 \pm 0,1
4 (Primavera 2013)	8,1 \pm 0,05	4,7 \pm 0,05	3,9 \pm 0,01	2,8 \pm 0,4	4,2 \pm 0,01
5 (Verão 2014)	1,5 \pm 0,1	2,0 \pm 0,2	3,9 \pm 0,1	4,2 \pm 0,04	3,2 \pm 0,2

Tabela 7 - Resultados encontrados para a análise de granulometria em %.

Pontos	Grão (2 mm)	Areia Muito Grossa (1 mm)	Areia Grossa (500 µm)	Areia Média (250 µm)	Areia Fina (125 µm)	Areia Muito Fina (63 µm)	Fundo (< 63 µm)
Coleta 1 (Verão 2013)							
0	2,11	11,43	14,82	21,68	32,84	8,88	8,17
1	4,01	16,05	21,70	17,62	14,47	10,08	14,17
2	1,15	11,73	20,69	17,23	15,66	13,46	19,71
3	0,64	9,50	22,03	13,30	9,48	15,31	28,31
4	2,19	16,39	19,53	14,27	13,66	10,06	23,61
Coleta 2 (Outono 2013)							
0	1,93	12,58	12,86	10,63	17,12	8,73	11,16
1	1,75	17,05	24,18	13,96	14,60	11,68	16,06
2	1,07	13,67	20,89	14,53	18,56	12,37	18,08
3	0,53	12,62	24,34	14,45	14,73	10,32	21,95
4	1,43	15,50	14,83	11,67	7,20	18,09	30,10
Coleta 3 (Inverno 2013)							
0	0,15	12,70	27,08	20,70	15,77	9,86	11,80
1	0,08	4,72	25,69	17,72	15,53	12,12	21,37
2	0,20	4,92	23,94	22,19	14,41	11,06	21,79
3	0,11	3,88	17,87	13,52	8,39	12,20	42,48
4	1,37	1,45	15,25	16,85	15,33	10,96	37,35
Coleta 4 (Primavera 2013)							
0	0,56	6,42	20,40	16,92	18,18	13,78	22,17
1	0,06	1,07	6,20	9,09	18,83	26,78	36,03
2	0,20	1,55	6,34	9,63	10,50	24,88	46,16
3	0,89	5,59	12,31	11,18	18,16	22,02	28,67
4	0,17	1,73	9,44	10,59	10,53	25,02	41,22
Coleta 5 (Verão 2014)							
0	0,56	4,49	17,26	16,74	46,97	5,26	5,91
1	1,40	11,84	24,20	30,25	10,04	9,65	11,98
2	3,58	10,89	12,92	10,83	25,39	16,38	19,05
3	0,96	4,20	8,99	8,01	22,67	26,94	27,15
4	1,29	12,74	20,21	12,97	19,99	14,15	17,32

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, os valores obtidos para umidade variaram entre 42,3 a 86,6 %. Para a matéria orgânica (Tabela 6), os valores variaram entre de 1,5 a 11,0 %. Os maiores valores para as análises de umidade e matéria orgânica foram observados no Ponto 1, durante as Coletas 1, 2 e 3 nas estações verão, outono e inverno de 2013, respectivamente; na Coleta 4 (primavera de 2013) foi no Ponto 0 e o maior resultado na Coleta 5 (verão 2014) foi no Ponto 3.

Com relação à distribuição granulométrica dos sedimentos na região em estudo, de acordo com os dados apresentados na Tabela 7, ficou evidente que os Pontos 3 e 4 no verão e inverno de 2013; o Ponto 4 no outono de 2013, todos os pontos da primavera de 2013 e o Ponto 3 do verão de 2014 apresentaram maiores percentuais de teor de finos (fração < 63 μm).

5.2 Otimização do método de preparo de amostra

Nos últimos anos tem sido comum o uso de técnicas de absorção atômica para a determinação das espécies de interesse quando ultrassons são empregados para o tratamento de amostras, configurando-se como uma alternativa rápida e de baixo custo para o preparo de amostras, visando entre outras matrizes, à determinação de metais no sedimento. Embora os métodos assistidos por ultrassom sejam promissores, é recomendável que as variáveis que influenciam a extração dos analitos sejam avaliadas.⁴⁴

No preparo das amostras de sedimentos para determinação de Cu e Zn, o HNO_3 e o HF foi utilizado. A mistura destes ácidos como meio de preparo das amostras foi escolhida levando em consideração o HNO_3 ser um ácido forte e um importante agente oxidante para a destruição da matéria orgânica e a capacidade do HF em remover os silicatos que geralmente são encontrados em grandes quantidades em amostras de sedimentos, com o objetivo de se determinar o metal total na solução.

A variação da temperatura e do tempo de sonicação foram parâmetros avaliados devido a promover uma extração do analito mais efetiva para a fase aquosa.

Assim, foram realizados estudos para avaliar as melhores condições de preparo da amostra utilizando o banho ultrassônico através da variação da concentração de HNO_3 e HF , da temperatura e do tempo de sonicação no banho ultrassônico.

5.2.1 Concentração de HNO_3

Para avaliar o efeito do aumento da quantidade de HNO_3 no processo de extração dos metais presentes nos sedimentos usando o banho ultrassônico, fixou-se a concentração de 2,6 % (v/v) de HF , variando-se a concentração do HNO_3 no preparo das soluções de sedimentos e fez-se a adição de quantidades conhecidas de Cu e Zn . O sinal das absorbâncias destas soluções foram mensurados e os resultados obtidos são apresentados na Figura 13.

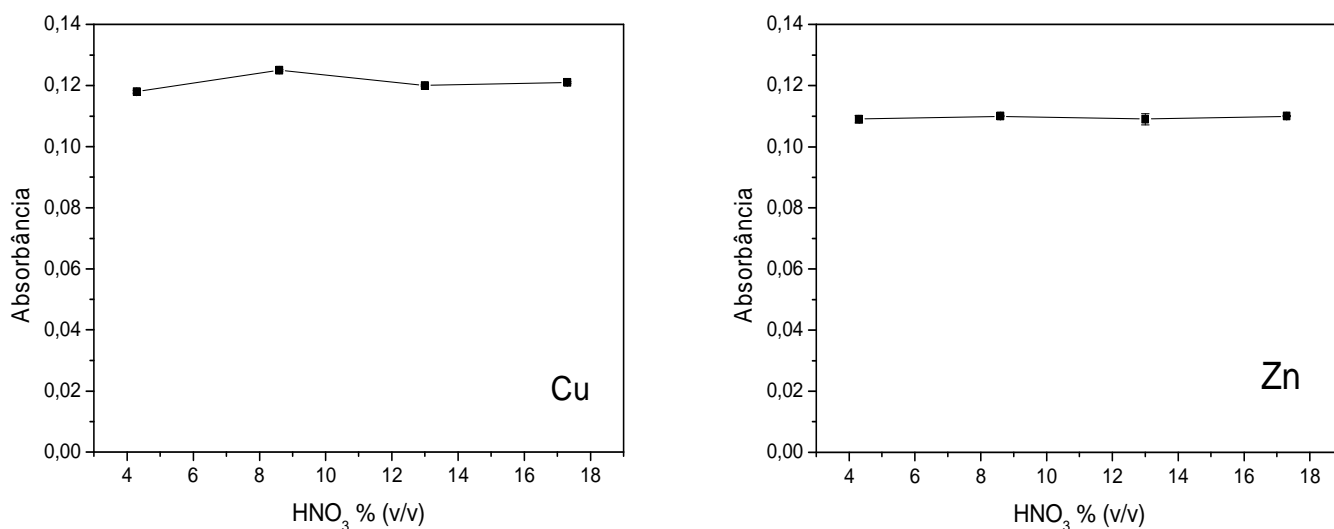


Figura 13 - Efeito da concentração de HNO_3 no sinal de absorbância de soluções de amostra de sedimento contendo 1 mg L^{-1} de Cu e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn .

De acordo com a análise dos gráficos tanto para o Cu como para o Zn , pode-se observar que o aumento da concentração do HNO_3 não afeta o sinal analítico, permanecendo praticamente estável ao longo da faixa estudada. Desta forma, optou-se em utilizar a concentração de 8,6 % (v/v) de HNO_3 para o preparo das amostras de sedimentos.

5.2.2 Concentração de HF

O efeito do aumento da quantidade de HF no processo de extração dos metais nos sedimentos usando o banho ultrassônico também foi avaliado usando as soluções de sedimentos enriquecidas com Cu e Zn e fixando a concentração de 8,6 % (v/v) de HNO_3 . O sinal das absorbâncias destas soluções foram mensurados e os resultados obtidos são apresentados na Figura 14.

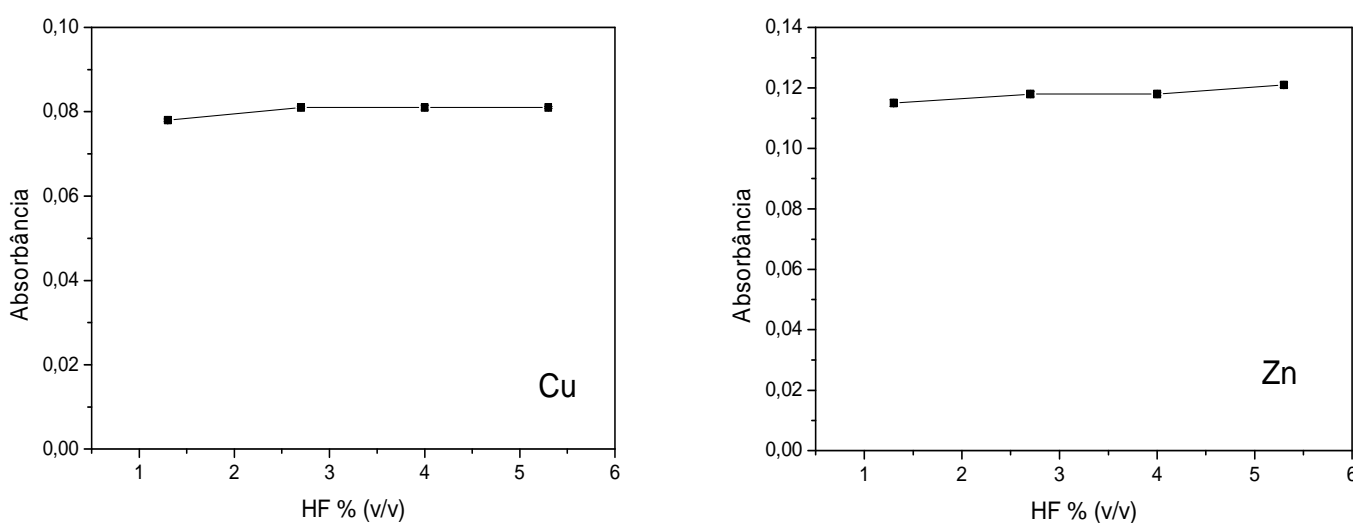


Figura 14 - Efeito da concentração de HF no sinal de absorbância de soluções de amostra de sedimento contendo 1 mg L^{-1} de Cu e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn.

Da mesma forma observada para o HNO_3 , foi observado que não houve variação no sinal de absorbância para ambos analitos avaliados. Assim, a concentração de 2,6 % (v/v) de HF foi escolhida para o preparo das amostras de sedimentos.

5.2.3 Efeito da temperatura do banho ultrassônico

Na Figura 15 são apresentados os resultados obtidos referentes aos estudos variando a temperatura do banho ultrassônico para o processo de extração e avaliando o sinal de absorbância para cada analito em soluções de sedimentos enriquecidas com Cu e Zn. Para este estudo, a concentração de HNO_3 utilizada foi de 8,6 % (v/v) e a de HF foi de 2,6 % (v/v).

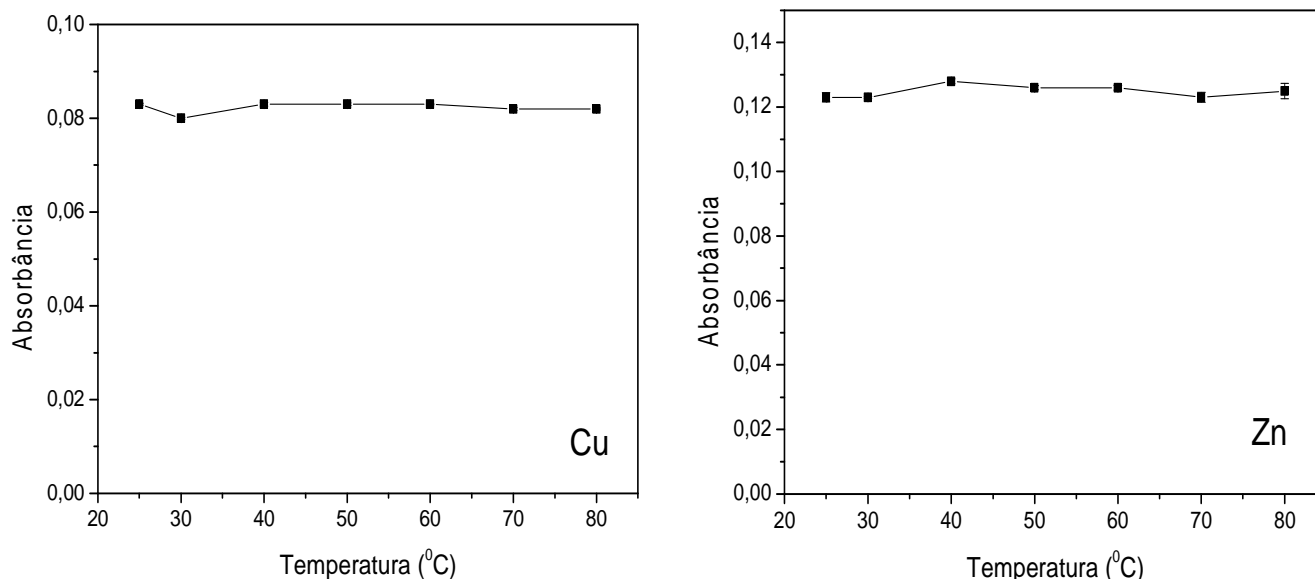


Figura 15 - Efeito da temperatura do banho ultrassônico no sinal de absorbância de soluções de amostra de sedimento contendo 1 mg L^{-1} de Cu e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn.

Como se pode observar pelos resultados apresentados na Figura 15, não houve um aumento significativo do sinal de absorbância do Cu e do Zn com o aumento da temperatura do banho ultrassônico e assim, a temperatura de 25°C foi escolhida para o preparo das amostras de sedimentos. Resultados similares foram relatados por Brunori e colaboradores⁵¹.

5.2.4 Efeito do tempo de sonicação

Na Figura 16 são apresentados os resultados obtidos referentes aos estudos variando o tempo de sonicação das soluções de sedimentos enriquecidas com Cu e Zn. Para este estudo, a concentração de HNO_3 utilizada foi de 8,6 % (v/v) e a de HF foi de 2,6 % (v/v) e a temperatura do banho ultrassônico foi mantida em 25°C.

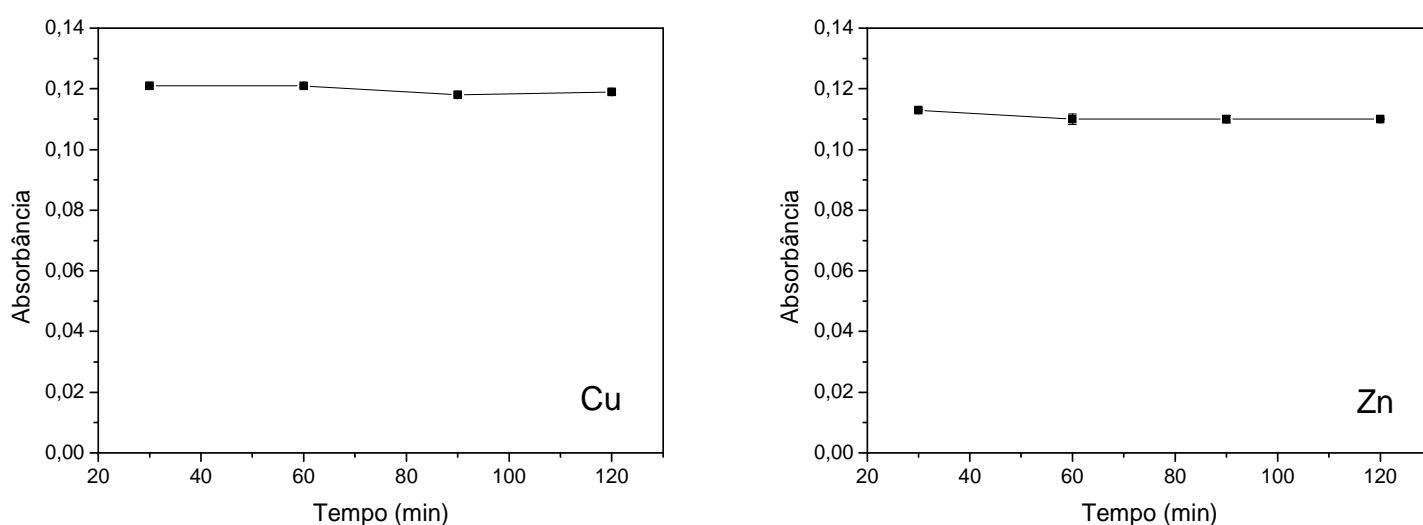


Figura 16 - Efeito do tempo de sonicação no sinal de absorbância de soluções de amostra de sedimento contendo 1 mg L^{-1} de Cu e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn.

Através da análise dos gráficos apresentados na Figura 16, foi observado que não houve variação no sinal de absorbância para os analitos Cu e Zn, mesmo quando se utilizou tempos maiores de sonicação, resultado também encontrado nos trabalhos de Brunori e colaboradores⁵¹ e Arain e colaboradores⁵².

Realizadas todas as otimizações dos principais parâmetros para o preparo das amostras de sedimento através da extração assistida por ultrassom, estabeleceram-se as melhores condições: concentração de HNO_3 8,6 % (v/v); concentração de HF 2,6 % (v/v); tempo de sonicação de 1 hora e temperatura do banho ultrassônico de 25°C.

5.3 Parâmetros de mérito

Após a otimização do método de preparo de amostra usando a extração assistida por ultrassom, os parâmetros de mérito para as determinações de Cu e Zn foram obtidos a partir da construção de curvas de calibração preparadas no mesmo meio da amostra, como mencionado na sessão experimental. A Tabela 8 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para Cu e Zn por F AAS.

Tabela 8 - Parâmetros de mérito obtidos para Cu e Zn por F AAS.

Analito	Inclinação (L mg⁻¹)	R	Faixa Linear (mg L⁻¹)	LD^a (mg L⁻¹)	LD^b (mg kg⁻¹)	LQ^c (mg L⁻¹)	LQ^d (mg kg⁻¹)
Cu	0,1714	0,998	0-2,5	0,005	0,83	0,02	2,7
Zn	0,3171	0,999	0-1,0	0,003	0,44	0,01	1,5

R: Coeficiente de correlação linear; LD^a: Limite de detecção instrumental; LD^b: Limite de detecção do método; LQ^c: Limite de quantificação instrumental; LQ^d: Limite de quantificação do método.

A faixa de trabalho utilizada para todos os analitos mostrou-se adequada para o procedimento proposto, demonstrada através de uma boa correlação linear ($R > 0,99$). Os limites de detecção e quantificação obtidos pelos métodos mostraram-se adequados para quantificação dos metais Cu e Zn em sedimento.

5.4 Avaliação da exatidão

5.4.1 Análise do Material de Referência Certificado

De modo a avaliar a exatidão do método de preparo de amostras de sedimentos através da extração assistida por ultrassom, fez-se a análise do material de referência certificado CRM 2704, que foi preparado usando o método otimizado. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 9 - Resultados de concentração para Cu e Zn no CRM 2704 (n=3).

Analito	Valor certificado (mg kg ⁻¹ ± SD)	Valor encontrado (mg kg ⁻¹ ± SD)
Cu	98,6 ± 5,0	94,4 ± 0,3
Zn	438 ± 12	430 ± 0,7

De acordo com os resultados obtidos, é possível verificar que os valores de concentração encontrados para os analitos no CRM são concordantes com os valores certificados. Os resultados encontrados para o CRM 2704 apresentaram uma faixa de recuperação para os metais entre 95,7 a 98,2 % (com uma boa exatidão) com desvios padrão relativo menores que 0,3 %, atestando uma boa precisão do método proposto.

5.4.2 Ensaios de recuperação

Embora tenha sido realizada a análise do material de referência certificado para avaliação da exatidão, também foram efetuados ensaios de recuperação dos analitos usando uma amostra real de sedimento. Estes ensaios foram feitos através de adições do analito no sedimento, em três níveis de concentrações dentro da faixa de calibração selecionada. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos, os valores adicionados e as recuperações encontradas.

Tabela 10 - Concentrações medidas de Cu e Zn por F AAS para os ensaios de recuperação (em mg L⁻¹ ± SD, n=3) em amostra de sedimento.

Adicionado (mg L ⁻¹)	Encontrado (mg L ⁻¹ ± SD)	Recuperação (%)
Cu		
Sem adição	0,072 ± 0,001	--
0,5	0,499 ± 0,001	99,8
1,5	1,233 ± 0,007	82,2
2,0	1,678 ± 0,071	83,9
Zn		
Sem adição	0,325 ± 0,010	--
0,28	0,296 ± 0,002	105,7
0,50	0,511 ± 0,001	102,2
0,80	0,774 ± 0,020	96,7

As recuperações variaram de 82,2 a 105,5 %, indicando também uma boa exatidão do método avaliado e os valores de RSD ficaram menores que 4,0 %, indicando uma boa precisão do método.

5.5 Análise dos sedimentos do Canal São Gonçalo

Após estabelecido o método de preparo de amostra e os parâmetros de mérito para cada analito, procedeu-se às análises dos sedimentos que foram coletados em diferentes pontos ao longo do Canal São Gonçalo no período de 2013 a 2014. Todas as amostras foram preparadas em triplicata. Os resultados de concentração obtidos para Cu e Zn nas amostras de sedimento, separados por coletas, estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Concentrações em $\text{mg kg}^{-1} \pm \text{SD}$ (RSD, %) de Cu e Zn obtidas em amostras de sedimento (n=3).

Coleta 1 (Verão 2013)		
Pontos	Cu	Zn
0	14,03 \pm 0,65 (4,6)	63,71 \pm 4,38 (6,9)
1	16,96 \pm 1,06 (6,3)	56,57 \pm 3,29 (5,8)
2	13,61 \pm 0,45 (3,3)	41,54 \pm 1,28 (3,1)
3	12,68 \pm 1,04 (8,2)	40,68 \pm 1,70 (4,2)
4	12,89 \pm 0,59 (4,6)	44,64 \pm 1,45 (3,2)
Coleta 2 (Outono 2013)		
Pontos	Cu	Zn
0	22,08 \pm 0,33 (1,5)	81,23 \pm 2,48 (3,0)
1	15,17 \pm 0,14 (0,9)	55,94 \pm 0,78 (1,4)
2	16,62 \pm 0,61 (3,7)	62,33 \pm 4,49 (7,2)
3	14,61 \pm 0,52 (3,5)	50,70 \pm 2,10 (4,1)
4	12,74 \pm 0,46 (3,6)	41,50 \pm 1,24 (2,9)
Coleta 3 (Inverno 2013)		
Pontos	Cu	Zn
0	69,31 \pm 1,40 (2,0)	79,92 \pm 0,84 (1,0)
1	102,03 \pm 2,09 (2,0)	125,99 \pm 1,84 (1,5)
2	18,09 \pm 0,32 (1,8)	71,80 \pm 1,90 (2,6)
3	10,12 \pm 0,77 (7,6)	33,09 \pm 1,31 (3,9)
4	12,12 \pm 0,58 (4,8)	39,78 \pm 1,25 (3,1)
Coleta 4 (Primavera 2013)		
Pontos	Cu	Zn
0	19,83 \pm 0,51 (2,6)	85,71 \pm 0,73 (0,8)
1	16,16 \pm 0,49 (3,0)	53,30 \pm 1,31 (2,5)
2	11,59 \pm 0,53 (4,5)	39,56 \pm 1,73 (4,4)
3	13,65 \pm 0,12 (0,9)	45,67 \pm 0,68 (1,5)
4	12,69 \pm 0,27 (2,1)	39,43 \pm 0,09 (0,2)
Coleta 5 (Verão 2014)		
Pontos	Cu	Zn
0	3,92 \pm 0,16 (4,0)	60,65 \pm 1,71 (2,8)
1	< LD	29,30 \pm 0,67 (2,3)
2	< LQ	42,29 \pm 0,46 (1,0)
3	< LQ	31,65 \pm 0,18 (0,5)
4	< LQ	33,71 \pm 1,05 (3,1)

LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação.

Todos os valores de concentração encontrados para o Cu mantiveram-se seus desvios padrões relativos abaixo de 8,2% para Cu e para Zn abaixo de 7,2% confirmando a boa precisão das análises.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, nos períodos de verão e inverno de 2013, o Ponto 1 apresentou maiores valores de concentração para o Cu; no outono e na primavera de 2013, o Ponto 0 apresentou maiores concentrações de Cu; no verão de 2014 apenas foi quantificado Cu no Ponto 0.

Para Zn, o verão, outono, primavera de 2013 e verão de 2015 apresentou maiores valores de concentração no Ponto 0; já no inverno de 2013 apresentou maiores concentrações de Zn no Ponto 1.

Oliveira e Mattiazzo⁶⁵ relatam que os fatores que governam a capacidade do sedimento em reter metais tóxicos ou não são extremamente complexos, o que dificulta o seu entendimento e as possibilidades de previsão acerca do comportamento desses elementos, principalmente a longo prazo. Sabe-se que a maior ou a menor mobilidade dos metais é determinada pela caracterização do solo e pelos teores de matéria orgânica e inorgânica que influenciam as reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxirredução, e Lacerda e Marins⁶⁶ afirmam que a inclusão de metais pode ocorrer através de processos de adsorção e de complexação, apresentando ampla capacidade de acumulação em sedimentos com índices elevados de matéria orgânica, o que se confirmou através dos resultados dos maiores níveis de metais encontradas no Ponto 1 na Coleta 3, ponto que apresentou maiores valores de matéria orgânica e umidade.

O Guia de Qualidade dos Sedimentos Estuarinos do Canadá estabelece limites de concentração para os metais em amostras ambientais: TEL: valor abaixo do qual raramente ocorre efeitos biológicos, onde para Cu o valor é de 35,7 mg kg⁻¹ e para Zn o valor é de 123,0 mg kg⁻¹ e PEL: valor acima do qual efeito adverso é esperado, onde para Cu o valor é de 197,0 mg kg⁻¹ e para Zn o valor é de 315,0 mg kg⁻¹. Através da análise dos resultados de acordo com os limites estabelecidos pela legislação Canadense e adotado pela CETESB, os valores de concentração para o Cu excederam o TEL nos Pontos 0 e 1 no inverno de 2013, representando uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. Já para Zn no inverno de 2013 o Ponto 1 excedeu o TEL, representando também uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. No entanto, nenhum resultado para os

metais ultrapassou o PEL, valor que confirma um efeito adverso a biota. Em relação ao valor de concentração de Cu ter sido considerável no Ponto 0, no Arroio Pelotas, este recebe alta carga de esgotos de origem doméstica de conjuntos habitacionais presentes ao longo de sua margem,⁶⁷ e aos valores de concentração de Cu e Zn terem sido elevados, no Ponto 1, pode ser devido ao local possuir grande presença de pescadores e embarcações por ser na região da Balsa, próximo ao Clube de Veleiros e a própria reitoria da UFPEL, próximo também a foz de canais de drenagem da cidade, portanto um local de grande ação antrópica. E em relação ao período, pode ser devido ao inverno ser uma estação chuvosa e ocorrer o processo de lixiviação dos metais, através da remoção pela água das chuvas de materiais solúveis contidos no solo, de agrotóxicos e dos efluentes dos canais de drenagem que deságuam no Canal São Gonçalo.

Com relação ao teor de finos, houve uma variação ao longo dos períodos e pontos, isso pode ser devido a variações que refletem a hidrodinâmica dos locais estudados.

As médias das concentrações encontradas foram submetidas ao tratamento estatístico e a partir dos resultados obtidos, ao nível de significância de 5 %, pode-se afirmar que houve diferença entre as médias dos valores encontrados em todas as coletas realizadas e também entre as médias dos Pontos 0, 1 e 2, porém entre os Pontos 3 e 4 não houve diferença significativa entre as médias dos valores, confirmando assim a hidrodinâmica do Canal São Gonçalo.

A Tabela 12 apresenta a comparação dos valores de concentração de Cu e Zn encontrados no presente trabalho com outros trabalhos relacionados ao mesmo estudo.

Tabela 12 - Comparação entre os valores mínimos e máximos de Cu e Zn em mg kg^{-1} encontrados em sedimentos provenientes do Canal São Gonçalo e de outros locais de estudo da região de Pelotas-RS.

Local	Cu	Zn
Canal São Gonçalo	ND - 102,0	29,3– 126,0
Lagoa Mirim ⁶⁸	5,6 – 18,7	24,8 – 99,0
Saco do Laranjal ³⁶	ND – 14,9	5,9 – 33,7
Pontal da Barra, Laranjal ³⁵	4,4 – 13,2	20,3 – 37,7
Canal Santa Bárbara ⁵⁷	3,3 – 42,6	5,2 – 40,4

De acordo com os dados apresentados na Tabela 12, é possível verificar que os valores das concentrações encontradas para Zn foram maiores em praticamente todos os locais em comparação aos teores de concentração de Cu. Isso pode ser devido ao fato de que o Zn se encontra mais abundantemente na natureza. Em comparação aos demais estudos, os valores de metais ficaram maiores no Canal São Gonçalo, isso pode ser pelo método desenvolvido apresentar resultados para os metais totais encontrados no sedimento. Também pode-se observar que nenhum valor ficou acima do PEL (confirmando efeito adverso a biota).

6 CONCLUSÕES

O monitoramento de metais é de extrema importância em amostras de sedimento, visto que permitem detectar o grau de contaminação a que a água e todo o ecossistema estão sujeitos, tornando-se possível a adequação de medidas de prevenção, evitando-se a futura poluição do ambiente. Desta forma, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos analíticos, capazes de atender as necessidades atuais, através da facilidade da etapa mais crítica de uma análise, o seu preparo, conseguindo-se, com isso, utilizar uma menor quantidade de amostra, um menor consumo de reagentes, de produção de resíduos e de tempo de preparo.

O emprego do método de extração assistida por ultrassom, em amostras de sedimento para a determinação de metais como o Cu e Zn, mostrou-se adequado. O banho ultrassônico, além destas vantagens, é simples de se manusear, facilmente disponível na maioria dos laboratórios, com um custo relativamente baixo e alta segurança, comparada com os métodos tradicionais de preparo de amostra. O método de preparo de amostra desenvolvido apresenta uma boa exatidão e precisão, atestada pelas análises do material de referência certificado e pelos valores de desvio padrão relativo, podendo, assim, ser utilizado para amostras de sedimento.

Através dos resultados apresentados neste trabalho, pode-se concluir que o Canal São Gonçalo, por ser um receptor natural de efluentes urbanos da cidade, de origem doméstica, pluvial, industrial e de efluentes agrícolas, apresenta-se com relevantes índices de metais, uma vez que, em todos os períodos e, praticamente em todos os locais de amostragem, foi possível encontrar diferenças significativas em termos de concentração de Cu e Zn. Os maiores valores de concentração dos metais foram observados no mesmo ponto e período de amostragem, onde apresentou maiores valores de umidade e matéria orgânica. Em relação aos limites estabelecidos para os metais, no inverno de 2013, os valores de Cu excederam o TEL nos Pontos 0 e 1 e os valores de Zn no Ponto 1, representando uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica, no entanto, nenhum metal ultrapassou o PEL, valor que confirma um efeito adverso a biota.

Fica evidente, também, a importância de se realizar análises sazonais, mostrando ser recomendável o monitoramento contínuo da região, visando garantir

que os níveis de contaminação não ultrapassem limites seguros para a biota. Este trabalho abre oportunidade para desenvolvimento de projetos futuros como aplicação para diferentes analitos de interesse, como os metais tóxicos.

REFERÊNCIAS

- 1 - MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v.4, n.1/2, p.83-100, 2006.
- 2 - JARDIM, G. M.; ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R. Avaliação ecotoxicológica da água e do sedimento do rio Corumbataí, SP. **Brazilian Journal of Biology**, v. 68, n. 1, p. 51-59, 2008.
- 3 - COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.
- 4 - CARMO, C. A.; ABESSA, D. M. S.; NETO, J. G. M. Metais em águas, sedimentos e peixes coletados no Estuário de São Vicente-SP, Brasil. **O Mundo da Saúde**, v. 35, n. 1, p. 64-70, 2011.
- 5 - LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.
- 6 - HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; BONETTI, J.; BONETTI, C. Evaluation of mercury contamination in sediments from Santos – São Vicente estuarine System, São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6A, p. 1140-1149, 2005.
- 7 - CALLIARI, L. J.; WINTERWERP, J. C.; FERNANDES, E.; CUCHIARA, D.; VINZON, S. B.; SPERLE, M.; HOLLAND, K. T. Fine grain sediment transport and

deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentary system. **Continental Shelf Research**, v. 29, n. 3, p. 515-529, 2009.

8 - HARTMANN, C.; HARKOT, P. F. C. Influência do canal São Gonçalo no aporte de sedimentos para o estuário da Laguna dos Patos – RS. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 20, n. 1-4, p. 329-332, 1990.

9 - Ministério dos Transportes/ Departamento de Hidrovias Interiores. **Canal São Gonçalo**. Disponível em:
<<http://www.transportes.gov.br/bit/hidro/gcanalsaogoncalo.htm>>. Acesso em: 12 jul. 2014.

10 - GRÜTZMACHER, D. D.; GRÜTZMACHER, A. D; AGOSTINETTO, D.; LOECK, A. E.; ROMAN, R.; PEIXOTO, S. C.; ZANELLA, R. Monitoramento de agrotóxicos em dois mananciais hídricos no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 6, p. 632–637, 2008.

11 - HECK, C. R.; SILVA, P. F.; SIMON, A. L. H. Expansão da área urbana de Pelotas sobre o setor da planície lagunar localizado na margem esquerda do Canal São Gonçalo - RS. **Revista Geonorte**, v. 2, n. 4, p. 444-455, 2012.

12 - TESSARO, A. B.; SÁ, J. S.; SCREMIN, L. B. Quantificação e classificação dos resíduos procedentes da construção civil e demolição no município de Pelotas, RS. **Ambiente Construído**, v. 12, n. 2, p. 121-130, 2012.

13 - BARBOSA, S.; PEREIRA-RAMIREZ, O.; CASTRO, N. **Impactos ambientais causados por poluição urbana**, 2014. Disponível em:
<<http://www.abeq.org.br/view.php?id=202>>. Acesso em: 01 jun. 2014.

14 - Agência Nacional de Águas - ANA. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e efluentes líquidos.** Brasília-DF, 2011.

15 – CETESB. **Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo**, São Paulo, 1999.

16 - EIMERS, R. D.; EVANS, R. D.; WELBOURN, P. M. Cadmium accumulation in the freshwater isopod *Asellus racovitzai*: the relative importance of solute and particulate sources at trace concentrations. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 2, p. 247-253, 2001.

17 - JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENCONÇA, A. S. M.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

18 - LEMES, M. J. L.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; PIRES, M. A. F. Influência da mineralogia dos sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo na composição química das águas de abastecimento público. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 13-20, 2003.

19 - PEREIRA, M. E.; DUARTE, A. C.; MILLWARD, G. E.; ABREU, S. N.; VALE, C. An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal). **Water Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 125-130, 1998.

20 – LEITE, M. A. **Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Alegre-SP.** 2002, 215 f. Tese de doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

21 - SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo, 1973, 317p.

22 - ALLEONI, L. R. F.; BORBA, R. P.; CAMARGO, O. A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 4, p. 1- 42, 2005.

23 - GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

24 - SAKAN, S.; DORDEVIC, D.; DEVIC, G.; RELIC, D.; ANDELKOVIC, I.; DURICIC, J. A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. **Microchemical Journal**, v. 99, n. 2, p. 492-502, 2011.

25 - BRAGA, B. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

26 - VALLS, M.; LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for remediation of heavy metal pollution. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 26, p. 327-338, 2002.

27 - EMSLEY, J. **Moléculas em exposição: o fantástico mundo das substâncias e dos materiais que fazem parte de nosso dia a dia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2001.

28 - RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

29 - Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSD. **Toxicological profile for copper**. 2004. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=206&tid=37>>. Acesso em: 01 ago 2014.

30 - MEDEIROS, M. A. Zinco. **Química Nova na Escola**, v. 34, n.3, p.159-160, 2012.

31 - PERES, P. M.; KOURY, J. C. **Zinco, imunidade, nutrição e exercício**. Disponível em: <http://www.nutricao.uerj.br/revista/v1n1/art_1.htm>. Acesso em: 04 ago. 2014.

32 - OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p.174-182, 2003.

33 - **The Analytical Sample Preparation and Microwave Chemistry Center**, at Duquesne University. Disponível em: <<http://sampleprep.duq.edu/sampleprep/>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

34 - **RESOLUCAO CONAMA Nº 454**, DE 01 DE NOVEMBRO DE 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>. Acesso em: 02 ago. 2014.

35 - CALDAS, J. S.; SANCHES FILHO, P. J. Determinação de Cu, Pb e Zn no sedimento da região do Pontal da Barra, Laranjal (Laguna dos Patos, Pelotas-RS, Brasil). **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 17, n. 1, p. 13-18, 2013.

- 36 - BETEMPS, G. R.; SANCHES FILHO, P. J. Estudo sazonal de metais pesados no sedimento do Saco do Laranjal, Pelotas-RS. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 7, n. 2, p. 79-84, 2012.
- 37 - BELO, A.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCHE, A. L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do Lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 613-617, 2010.
- 38 - ANTUNES, M.; DILLON, D. B.; CRESPO, J. S.; GIOVANELA, M. Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimentos de uma microbacia gaúcha. **Geochimica Brasiliensis**, v. 22, n. 3, p. 178-188, 2008.
- 39 - SIQUEIRA, G. W.; APRILE, F. Avaliação de risco ambiental por contaminação metálica e material orgânico em sedimentos da bacia do Rio Aurá, Região Metropolitana de Belém – PA. *Acta Amazonica*, v. 43, n. 1, p. 51-62, 2013.
- 40 - MELO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 22-29, 2012.
- 41 - BETTINELLI, M.; BEONE, G. M.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 424, n. 2, p. 289-296, 2000.
- 42 - SANDRONI, V.; SMITH, C. M. M.; DONOVA, A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. **Talanta**, v. 60, n. 4, p. 715-723, 2003.

- 43 - SILVA, H. K. P.; MACEDO, S. J.; BRAYNER, F. M. M. Avaliação das concentrações de metais traço nos sedimentos do Parque dos Manguezais, região metropolitana do Recife (RMR), Pernambuco, Brasil. **Tropical Oceanography**, v. 38, n. 2, p. 174-180, 2010.
- 44 - KRUG, F. J. **Método de prepara de amostras**. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1. ed. rev. Piracicaba, 2010.
- 45 - FERREIRA, S. L. C.; SILVA, L. O. B.; SANTANA, F. A.; JUNIOR, M. M. S.; MATOS, G. D.; SANTOS, W. N. L. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 307–310, 2013.
- 46 - SCHWEDT, G.; **The Essential Guide to Analytical Chemistry**, John Wiley and Sons: Chichester, 1997.
- 47 - RIBEIRO, A. S.; VIEIRA, M. A.; CURTIUS, A. J. Slurry sampling for Hg determination in sediments, sewage sludge and coal samples by cold vapor atomic absorption spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 6, p. 825-831, 2004.
- 48 - VIEIRA, M. A.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, n. 12, p. 2057-2067, 2002.
- 49 - ELIK, A. Ultrasonic-assisted leaching of trace metals from sediments as a function of pH. **Talanta**, v. 71, n. 2, p. 790-794, p. 2007.

50 - ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; JALBANI, N.; AFRIDI, H. I.; BAIG, J. A. Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 998–1006, 2008.

51 - BRUNORI, C. ; IPOLYI, I.; MACALUSO, L.; MORABITO, R. Evaluation of an ultrasonic digestion procedure for total metal determination in sediment reference materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 510, n. 1 , p. 101-107, 2004.

52 - ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; BAIG, J. A.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFRAZ, R.A. Comparison of Different Extraction Approaches for Heavy Metal Partitioning in Sediment Samples. **Pedosphere**, v. 19, n. 4, p. 476-485, 2009.

53 - FRENA, M.; QUADROS, D. P. C.; CASTILHO, I. N. B.; GOIS, J. S.; BORGES, D. L.G.; WELZ, B.; MADUREIRA, L. A. S. A novel extraction-based procedure for the determination of trace elements in estuarine sediment samples by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 1-6, 2014.

54 - WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3 ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.

55 - AMORIN, K. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v.31, n.7, p.1784-1790, 2008.

56 - BROWN, R. J. C.; MILTON, M. J. T. Analytical techniques for trace element analysis: an overview. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 161-274, 2005.

57 - SANCHES FILHO, P. J.; BETEMPS, G. R.; MESENBURG, A. P.; ALFONSO, P. Determination of trace metals in sediment samples of the Santa Bárbara Channel/Pelotas/RS/Brazil. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 5, n. 7, p. 190-195, 2013.

58 - SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C.; SOARES, M. L. G.; PÉREZ, D. V. Trace metals concentrations in Mangrove sediments of Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil): Microwave assisted digestion with nitric acid and aqua regia. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 4, p. 464-473, 2012.

59 - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. Editora Europa, Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

60 - APHA, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 2005, 21^o edition.

61 - INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. DOQ-CGCRE-008, 2011. Rev. 4, 19 p.

62 - INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos**. DOQ-CGCRE-008, 2007. Rev. 2, 14 p.

63 - CCME - **Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life**. CCME EPC-98E, Ottawa, Canadá, 1999.

64 - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. **Relatório Técnico**. São Paulo, 2001. Disponível em:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/relatorios/rel_sist_estuarino/relatorio.zip>.

Acesso em: 03 jul. 2014.

65 - OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001.

66 - LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na plataforma continental nordeste oriental do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 1, p. 123-135, 2006.

67 - SÁ, M. U. **Avaliação da Mutagenicidade das Águas do Canal São Gonçalo, Pelotas, RS, 2005**. 2006, p. 24. Monografia de conclusão de curso – Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

68 - SANTOS, I. R.; BAISCH, P.; LIMA, G. T. N. P. Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil- Uruguai. **Geochimica Brasiliensis**, v. 17, n. 1, p. 37-47, 2003.