

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

Joseane Maria de Almeida

**AVALIAÇÃO DE UM PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL
ASSISTIDA POR ULTRASOM PARA O FRACIONAMENTO DE METAIS EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTO**

Juiz de Fora

2019

Joseane Maria de Almeida

**AVALIAÇÃO DE UM PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL
ASSISTIDA POR ULTRASOM PARA O FRACIONAMENTO DE METAIS EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTO**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César José da Silva (DQ-UFJF)

Coorientador: Prof. Dr. Nathan Barros (ICB-UFJF)

Juiz de Fora

2019

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da
Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)

Almeida, Joseane Maria de.
Avaliação de um procedimento de extração sequencial assistida por
ultrassom para o fracionamento de metais em amostras de sedimento /
Joseane Maria de Almeida. -- 2020.
80 f. : il.

Orientador: Júlio César José da Silva
Coorientador: Nathan Barros
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de
Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em
Química, 2020.

1. : Mobilidade . 2. Extração sequencial. 3. Extração sequencial
assistida por ultrassom . 4. Elementos-traço.. I. Silva, Júlio César José
da, orient. II. Barros, Nathan , coorient. III. Título.

Joseane Maria de Almeida

Avaliação de um procedimento de extração sequencial assistida por ultrassom para o fracionamento de metais em amostras de sedimento

Dissertação apresentada ao Programa de PósGraduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Area de concentração: Química Analítica.

Aprovada em 28 de janeiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

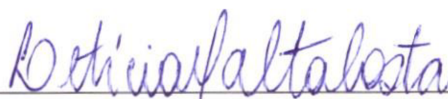


Prof. Dr. Júlio César José da Silva - Orientador

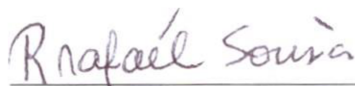
Universidade Federal de Juiz de Fora



Pro Dr. Nathan Barros – Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora



Profa. Dra. Leticia Malta Costa
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho a minha mãe Rosa, cujo empenho em me educar sempre veio em primeiro lugar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela Dom da vida.

À minha mãe, Rosa pelo seu carinho e amor incondicional, abdicando de seus interesses em prol dos meus.

Ao meu pai, Geraldo pelo apoio e zelo na minha criação.

Ao meu avô pelas orações e palavras de sabedoria.

Às minhas irmãs Patrícia e Priscila, pelo apoio e companheirismo durante esta trajetória. Obrigada por se fazerem presentes nas horas difíceis, pela cumplicidade, amizade e 'irmandade'.

Aos meus sobrinhos Pedro, Laura e Liz, por tonarem a vida 'mais doce'.

Ao meu orientador Júlio pela orientação, paciência e conhecimentos compartilhados.

Ao meu coorientador Nathan Barros, pela colaboração na realização deste trabalho.

À Aparecida pela paciência, orientação e ensinamentos adquiridos.

Aos professores Rafael e Marcone pelas contribuições neste trabalho, e aos demais professores do departamento de química por contribuírem para minha formação.

Aos meus 'bffs' Cadu, Luiz, Natália, Raissa, Eveline, Rafaela e Elinete por me acompanharem desde a graduação. Obrigada pelas palavras de incentivo, pelos puxões de orelha, por tornarem essa trajetória agradável.

Aos meus amigos do Baccan, Agatha, Ângela, Antônio, Felipe, Jemima, Luíza, Naira, Paola, Rafael, Thalles, pelos cafés, pelas conversas, pela ajuda e suporte durante o trabalho.

Ao Marcelo pela colaboração com as análises na Nexa.

Ao Ícaro pelas amostras de sedimento cedidas, e análise de matéria orgânica.

A FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu.”
(Eclesiastes 3:1).

RESUMO

Procedimentos de extração sequencial são importantes por fornecerem informações úteis sobre os efeitos ecológicos e biológicos das espécies, porém requerem dias de preparo. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia alternativa de extração sequencial empregando-se a radiação ultrassônica. O método BCR foi usado como referência na comparação com o método proposto. Foram obtidas recuperações superiores a 90% nas três primeiras frações para Zn. Nas extrações de Cu obtiveram-se recuperações superiores a 90% nas duas primeiras etapas e iguais a 40% na terceira. Não foi encontrada uma condição que possibilitasse a extração dos analitos simultaneamente, aplicando-se o protocolo BCR nas amostras de sedimento da barragem de Chapéu D'Uvas. A concentração total dos analitos determinada por F AAS, variou entre $(41 \pm 4$ a $58 \pm 2)$; $(68 \pm 12$ a $106 \pm 8)$; $(48 \pm 1$ a $115 \pm 19)$ e $(46 \pm 1$ a $98 \pm 22)$ mg kg⁻¹ para Cu, Cr, Ni e Zn respectivamente. A precisão foi avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD < 10%). A exatidão foi avaliada por estudos de adição e recuperação, obtendo-se valores entre (88 a 105%). A extração sequencial foi aplicada para Cu e Zn, obtendo-se concentrações que variaram entre $(2,0 \pm 0,5$ a $4,0 \pm 0,1)$; $(2,0 \pm 0,2$ a $2,6 \pm 0,1)$ e $(4,17 \pm 0,4$ a $10 \pm 1)$ mg kg⁻¹ para Cu nas três frações consecutivamente, e concentrações iguais a $(6 \pm 1$ a $9,2 \pm 0,2)$; $(1,2 \pm 0,2$ a $4 \pm 1)$ e $(2 \pm 1$ a $7 \pm 1)$ mg kg⁻¹ para Zn nas três etapas do método consecutivamente. Foi observado o seguinte padrão de extração nas frações estudadas: F1: Cu > Zn; F2: Zn > Cu; F3: Zn > Cu. Apesar da concentração dos analitos estar acima dos valores permitidos pela CONAMA 454, de acordo com o RAC os elementos apresentam pouca mobilidade (>10% na fração traçável) apresentando baixos riscos de contaminação à biota. A eficiência do procedimento de extração sequencial foi avaliada obtendo-se porcentagens de extração em relação a concentração total dos analitos variando entre (83 a 96%). A condição de determinação dos analitos foi avaliada através do cálculo das concentrações características. Os valores médios encontrados foram 0,050 mg L⁻¹ para Cu, 0,070 mg L⁻¹ para Ni e 0,020 mg L⁻¹ para Zn. Os valores dos limites de detecção variaram entre: 0,3 a 0,85 mg kg⁻¹, e os valores dos limites de quantificação ficaram entre: 0,5 a 26,8 mg kg⁻¹ para Cu, Cr, Ni e Zn respectivamente.

Palavras-Chave: Mobilidade. Extração sequencial. Extração sequencial assistida por ultrassom. Elementos-traço.

ABSTRACT

Sequential extraction procedures are important because they provide useful information on the ecological and biological effects of the species, but require preparation days. This work aimed to develop an alternative sequential extraction methodology using ultrasonic radiation. The BCR method was used as a reference. Were obtained recoveries greater than 90% in the first three fractions for Zn. In Cu extractions, recoveries of over 90% were obtained in the first two fractions and equal to 40% in the third. A condition was not found that would allow the extraction of the analytes simultaneously, applying the BCR protocol to the sediment samples from the Chapéu D'Uvas dam. The total concentration of analytes determined by F AAS ranged from $(41 \pm 4$ to $58 \pm 2)$; $(68 \pm 12$ to $106 \pm 8)$; $(48 \pm 1$ to $116 \pm 10)$ and $(46 \pm 1$ to $98 \pm 22)$ mg kg⁻¹ for the analytes Cu, Cr, Ni and Zn, respectively. Precision was assessed by relative standard deviation (RSD <10%). Accuracy was evaluated by addition and recovery studies, obtaining values between (88 to 105%). Sequential extraction was applied for Cu and Zn, obtaining concentrations ranging from $(2.0 \pm 0.5$ to $4.0 \pm 0.1)$; $(2.0 \pm 0.2$ to $2.6 \pm 0.1)$ and $(4. \pm 0.4$ to $10 \pm 1)$ mg kg⁻¹ for Cu in the three consecutive fractions, and concentrations equal to $(6 \pm 1$ to $9.2 \pm 0.2)$; $(1.20 \pm 0.2$ to $4 \pm 1)$ and $(2 \pm 1$ to 7 ± 1 mg kg⁻¹) for Zn in the three consecutive steps of the method. The following extraction pattern was observed in the studied fractions: F1: Cu > Zn; F2: Zn > Cu; F3: Zn > Cu. Although the concentration of the analytes is above the values allowed by CONAMA 454, according to the RAC the studied species present little mobility (> 10% in the traceable fraction) presenting low risks of biota contamination. Although the concentration of the analytes is above the values compared to those allowed by CONAMA 454, according to the RAC the studied species present low mobility (> 10% in the traceable fraction) presenting low risks of biota contamination. The efficiency of the sequential extraction procedure was evaluated by obtaining extraction percentages in relation to the total concentration of the analytes ranging from (83 to 96%). The conditions for determination of the analytes were evaluated by calculating the characteristic concentrations. The average values found were 0.05 mg L⁻¹ for Cu, 0.07 mg L⁻¹ for Ni and 0.020 mg L⁻¹ for Zn in the extraction media. Detection limit values ranged from 0.3 to 85 mg kg⁻¹, and quantitation limit values ranged from 0.5 to 26.8 mg kg⁻¹ for Cu, Cr, Ni and Zn respectively.

Keywords: Mobility. Sequential extraction. Ultrasound-assisted sequential extraction. Trace elements.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 1	– Número de publicações empregando extração sequencial em amostras de sedimento ao longo dos anos.....	21
Gráfico 2	– Números de publicações empregando extração sequencial por radiação ultrassônica em amostra de sedimentos ao longo dos anos.....	21
Figura 1	– Localização geográfica da bacia hidrográfica de Chapéu D’Uvas.....	26
Figura 2	– Áreas de pastagem, cultivo, ocupação humana e erosão presentes na região da bacia hidrográfica de Chapéu D’Uvas.....	28
Figura 3	– Exemplo de um coletor de testemunho por gravidade utilizado nos procedimentos de coleta de sedimentos.....	30
Figura 4	– Procedimento utilizado para a otimização das condições dos extratores.....	36
Figura 5	– Espectro obtido por EDS para a amostra de sedimento teste.....	39
Figura 6	– Imagens obtidas por MEV para a amostra de sedimento antes do procedimento de extração sequencial. (a) 50X (b) 250X (c) 1500 (d) 2000X.....	40
Figura 7	– Difratograma de raios-X obtido no banco de dados (<i>Crystallography Open Database</i>) para SiO_2 e Fe_3O_4	41
Figura 8	– Aspecto da folha de papel alumínio durante o teste da eficiência do banho ultrassônico.....	45
Figura 9	– Amostras de sedimento após cada etapa de extração sequencial.....	51
Gráfico 3	– Influência do tempo nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração trocável, F1.....	55
Gráfico 4	– Influência do tempo nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração redutível, F2.....	55
Gráfico 5	– Influência do tempo nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração oxidável, F3.....	56
Gráfico 6	– Influência da temperatura nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração trocável, F1.....	57
Gráfico 7	– Influência da temperatura nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração redutível, F2.....	58
Gráfico 8	– Influência da temperatura nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração oxidável, F3.....	58

Figura 10	–	Curvas analíticas utilizadas na determinação de Cu por F AAS, nos meios de ácido nítrico, cloridrato de hidroxilamina, ácido acético e acetato de amônio.....	61
Figura 11	–	Curvas analíticas utilizadas na determinação de Ni por F AAS, nos meios de ácido nítrico, cloridrato de hidroxilamina, ácido acético e acetato de amônio.....	62
Figura 12	–	Curvas analíticas utilizadas na determinação de Zn por F AAS, nos meios de ácido nítrico, cloridrato de hidroxilamina, ácido acético e acetato de amônio.....	62
Gráfico 9	–	Porcentagem de extração de cobre em relação à concentração total nas frações trocável, redutível e oxidável.....	68
Gráfico 10	–	Porcentagem de extração de zinco em relação à concentração total nas frações trocável, redutível e oxidável.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Identificação das amostras de sedimento de Chapéu D’Uvas.....	31
Tabela 2	– Condições instrumentais utilizadas na determinação dos metais por F AAS....	32
Tabela 3	– Programa de aquecimento utilizado para a extração utilizando o digestor de amostras por radiação micro-ondas, EPA 3051A.....	34
Tabela 4	– Percentuais de matéria orgânica nas amostras	42
Tabela 5	– Determinação do pH das amostras em solução de KCl 1,0 molL ⁻¹ e água deionizada.....	44
Tabela 6	– Resultados obtidos para a recuperação dos analitos após ensaios de adição e recuperação para a extração assistida por ultrassom (média ± SD, com n = 2)	46
Tabela 7	– Resultado obtidos para a recuperação dos analitos após ensaios de adição e recuperação empregando-se o método EPA 3051A. (média ± SD, com n = 2)	47
Tabela 8	– Concentração dos analitos na amostra de sedimento (IGR), utilizando-se F AAS. (Concentração ± μ.....	48
Tabela 9	– Concentração dos analitos em mg Kg ⁻¹ presentes na amostra de CRM, <i>Buffalo River Sediment</i>	50
Tabela 10	– Concentração dos metais após o procedimento de extração sequencial BCR, obtida por FAAS. (Concentração ± μ.....	51
Tabela 11	– Fatores de contaminação de Hakanson.....	52
Tabela 12	– Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para as curvas analíticas (n = 3)	60
Tabela 13	– Valores estatísticos obtidos para comparação das variâncias e comparação dos coeficientes angulares das curvas.....	61
Tabela 14	– Limites de detecção e limites de quantificação expressos em mg kg ⁻¹ para cada uma das frações analisadas e para o método de extração assistida por ultrassom (US).....	63
Tabela 15	– Valores de concentração característica determinados por F AAS.....	64
Tabela 16	– Concentração total dos analitos presentes na amostra de sedimento determinadas por F AAS. (concentração mg kg ⁻¹ ± μ)	65

Tabela 17	_	Concentração dos analitos obtidas nas frações geoquímicas após o procedimento de extração sequencial BCR nas amostras de sedimento de Chapéu D'Uvas. (Concentração mg kg ⁻¹ ± μ)	67
-----------	---	---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i> (do francês, <i>Bureau Communautaire de Référence</i>)
BCRD	Bacia de contribuição da represa de Chapéu D'Uvas
C _o	Concentração característica
CCME	Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (do inglês <i>Canadian Council of Ministers of the Environment</i>)
CERH	Conselho Estadual de Recursos Hídricos
CESAMA	Companhia de Saneamento Ambiental
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Copan	Conselho Estadual de Política Ambiental
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energia dispersiva
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês, <i>Environmental Protection Agency</i>)
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com chama (do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>)
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite (do inglês, <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>)
HG AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com geração de hidretos (do inglês, <i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ICP-MS	Espectrometria de Massas com plasma induzido (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês, <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LD	Limite de detecção
LEA	Laboratório de Ecologia Aquática

LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEL	Nível de Efeitos Prováveis de Toxicidade (do inglês, Probably Effects Level)
pH	Potencial hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
TEL	Nível de Efeitos Limiares de Toxicidade (do inglês, Threshold Effects Level)
US	Extração assistida por ultrassom
USE	Extração sequencial assistida por ultrassom
RAC	Código de avaliação de risco
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês Relative Standard Deviation
SE	Extração sequencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL.....	17
1.2	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	19
1.3	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SEDIMENTOS.....	22
1.4	ALGUNS ELEMENTOS-TRAÇO ESTUDADOS.....	23
1.4.1	Cromo.....	24
1.4.2	Cobre	24
1.4.3	Níquel.....	25
1.4.4	Zinco.....	25
1.5	BARRAGEM DE CHAPÉU D'UVAS.....	26
2	OBJETIVOS.....	29
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	29
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3	METODOLOGIA.....	30
3.1	AMOSTRA DE SEDIMENTO DE CHAPÉU D'UVAS.....	30
3.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	31
3.3	INSTRUMENTAÇÃO.....	31
3.4	PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO.....	32
3.4.1	Extração das espécies metálicas.....	32
3.4.1.1	<i>Mapeamento do banho ultrassônico.....</i>	<i>33</i>
3.4.1.2	<i>Extração assistida por ultrassom.....</i>	<i>33</i>
3.4.1.3	<i>Método EPA 3051A</i>	<i>33</i>
3.4.1.4	<i>Método EPA 3050B.....</i>	<i>34</i>
3.4.2	Extração sequencial BCR.....	35
3.4.3	Extração sequencial assistida por ultrassom.....	35
3.5	FIGURAS DE MÉRITO.....	36
3.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	37
3.6.1	Difração de Raios-X.....	37
3.6.2	Determinação de pH.....	37
3.6.3	Determinação de matéria orgânica.....	38
4	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	39

4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	39
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura, Energia dispersiva e Difração de Raios-X.....	39
4.1.2	Determinação do teor de matéria orgânica.....	42
4.1.3	Determinação do pH em água e solução de KCl.....	43
4.2	ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS..	44
4.2.1	Mapeamento do banho ultrassônico.....	44
4.2.2	Extração assistida por ultrassom.....	46
4.2.3	Método EPA 3051.....	46
4.2.4	Método EPA 3050B.....	47
4.2.5	Estudo comparativo entre os métodos para determinação do teor total.....	48
4.3	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR.....	50
4.4	EXTRAÇÃO SEUQENCIAL ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	53
4.5	EFEITO DOS REAGENTES SOBRE O SINAL ANALÍTICO DO AAS.....	59
4.6	FIGURA DE MÉRITO.....	63
4.7	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CHAPÉU D'UVAS.....	64
4.8	MOBILIDADE DOS ELEMENTOS-TRAÇO APÓS APLICAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR.....	66
5	CONCLUSÃO.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

O interesse pelos procedimentos de extração sequencial tem aumentado desde 1963, após Leriche e Weir, utilizarem a técnica para a extração de elementos ligados quimicamente ao solo. Desde então, diversos pesquisadores vêm estudando uma série de esquemas empregando diferentes extratores para a caracterização de uma vasta gama de matrizes ambientais sólidas. Devido ao grande número de procedimentos encontrados na literatura, o extinto *Community Bureau of Reference*, agora *European Union "Measurement and testing Programme"*, propôs um protocolo de extração sequencial (BCR), que passou a servir de referência na área (CANEPARI *et al.*, 2005).

O fracionamento químico utilizando o procedimento de extração sequencial tornou-se muito útil, uma vez que, a determinação do teor total de elementos químicos presentes nas amostras não fornece informações suficientes para estimar os efeitos ecológicos e biológicos dessas espécies (CID *et al.*, 2001). Isso ocorre porque o comportamento da substância no meio ambiente é dado principalmente por sua especiação. Além disso, os contaminantes distribuídos nas diferentes frações geoquímicas, podem não apresentam o mesmo impacto em ambientes diferenciados (POLETO, 2010).

Em seu trabalho Ure, (1991), definiu o termo “especiação química” como o processo ativo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases definidas nas quais um elemento ocorre em um material, ou ainda pode ser entendido como a descrição dos valores e tipos de espécies, formas ou fases presentes no material. Desta maneira, a especiação foi dividida em dois tipos:

- (i) Especiação clássica: Refere-se a compostos químicos ou ao estado de oxidação de elementos.
- (ii) Especiação funcional: Refere-se ao papel funcional ou ao comportamento observado do elemento, geralmente caracterizado pelo termo “espécie móvel”.
- (iii) Especiação operacional: Refere-se a situações em que o reagente específico usado para extrair o elemento da amostra define a espécie. Por exemplo, ácido acético diluído é utilizado para remover espécies ligadas a carbonatos.

Destemodo, os procedimentos de extração sequencial deveriam ser caracterizados como exemplos de especiações operacionais. Porém a União de Química Pura e Aplicada (IUPAC) definiu que o termo “especiação química” corresponderia a especiação química clássica definida anteriormente por Ure, (1991). Embora o termo especiação operacional ainda seja utilizado, a extração sequencial é dita como um método de fracionamento de elementos

potencialmente tóxicos, para caracterização do grau em que estas espécies possam se tornar potencialmente lábeis ou biodisponíveis (SUTHERLAND; TACK, 2002).

A forma como os elementos estão particionados nas diferentes fases do sedimento pode ser determinada utilizando-se métodos de extração sequencial seletiva. Apesar de tais métodos serem morosos, fornecem informações importantes sobre os elementos presentes na matriz, como por exemplo, sua origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, além de sua mobilização e transporte (TOKALIOGLU; KARTAL; ELÇI, 2000).

1.1 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Os métodos de extração sequencial baseiam-se na conversão dos metais ligados às diferentes fases do sedimento em formas solúveis empregando extratores adequados e de modo sequencial. Neste tipo de procedimento uma série de reagentes é aplicada a mesma amostra a fim de subdividir o conteúdo total dos elementos presentes. O ‘vigor’ do tratamento aumenta no decorrer do procedimento, que se inicia com etapas amenas (geralmente agitação com água, solução salina ou ácido acético diluído), e passa ao uso de reagentes mais severos como ácidos minerais por exemplo. Geralmente os elementos extraídos inicialmente apresentam maior disponibilidade por estarem fracamente ligados a fase sólida (BACON; DAVIDSO, 2008).

Os procedimentos de extração sequencial (SE) para análise de elementos-traço em sedimentos baseiam-se no procedimento desenvolvido por Tessier e colaboradores, e adaptado por diversos autores (REID; SPENCER; SHOTBOLT, 2011, *apud* TESSIER, 1979). Neste trabalho os autores utilizaram uma sequência de cinco extratores no fracionamento de cádmio, cobalto, cobre, ferro, chumbo, manganês, níquel e zinco em amostras de sedimento. Os reagentes selecionados foram utilizados de acordo com sua capacidade de remoção dos analitos selecionados nas diferentes fases da amostra escolhida, através de procedimentos de troca ou por dissolução. Além disso, as etapas de extração também representaram mudanças nas condições ambientais que podem disponibilizar estas espécies no ambiente, como a acidificação e a oxidação por exemplo. O procedimento adotado por Tessier consistia na adição dos seguintes reagentes em cada uma das fases consecutivamente: (i) 1,0 mol L⁻¹ de MgCl₂ em pH 7,0 em agitação por 1 hora à temperatura ambiente; (ii) 1,0 mol L⁻¹ de CH₃COONa, ajustado para pH 5,0 com CH₃COOH em agitação por 5 horas à temperatura ambiente; (iii) NH₂OH.HCl 0,04 mol.L⁻¹ em CH₃COOH 25% v/v a 96 °C , 6 horas; (iv) HNO₃ 0,02 mol.L⁻¹, em pH 2,0, e H₂O₂ 30% v/v, 5 horas, seguido pela adição de CH₃COONH₄ 3,2 mol.L⁻¹ em HNO₃ 20% v/v e (v) uma mistura de HClO₄ e HF na proporção (5:1).

O crescente número de procedimentos de extração sequencial longos e com sucessivas etapas de extração, aliado a importância de se medir com precisão o teor de elementos no solo, sedimentos e matrizes semelhantes para avaliar seu potencial de toxicidade e a necessidade de se desenvolver uma política ambiental rigorosa, levou o *Community Bureau of Reference* (BCR) no ano de 1992, a propor um método baseado inicialmente em três etapas (trocável, redutível e oxidável), que posteriormente ganhou uma etapa adicional (residual). Tal procedimento passou então a ser adotado como método de referência por diversos autores. Nesse procedimento em cada etapa utilizam-se reagentes que sejam seletivos para a fração geoquímica a qual se pretende analisar (GLEYZES; TELLIER; ASTRUC, 2002).

Este procedimento diferencia-se do adotado por Tessier por possuir menos etapas, uma vez que, os dois primeiros passos foram substituídos por apenas um. Além do mais, foram utilizados maiores volumes de amostra e de extratores para garantir uma amostragem mais representativa. Assim, este método prevê a extração das seguintes frações:

- Fração trocável: Elementos-traço são adsorvidos nos sedimentos, devido a mudanças na composição iônica da água, o que provocará mudanças na sorção-desorção destes elementos. Esta fração está vinculada aos carbonatos. Essa fase pode ficar suscetível a mudanças de pH.
- Fração redutível: Esta fração está associada aos óxidos de Fe e Mn, que apresentam menor mobilidade. Os metais estão ligados aos óxidos através de ligações coordenadas, estas ligações estão suscetíveis a variações de pH e a condições anóxicas, tornando os óxidos solúveis e liberando os metais presentes nesta fase.
- Fração oxidável: Esta fração reúne os metais mais estáveis que apresentam menor mobilidade e que estão associados à matéria orgânica. Em condições oxidantes a matéria orgânica é degradada e os metais são liberados.
- Fração residual: Esta fase corresponde aos metais ligados à estrutura mineral, com pouca probabilidade de serem liberados em condições naturais, não sendo desta forma, potencialmente indisponíveis

O método de extração sequencial BCR consiste na utilização dos seguintes reagentes: (i) CH_3COOH 0,11 mol L^{-1} e agitação por 16 horas à temperatura ambiente; (ii) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,5 mol L^{-1} em pH 1,5 e agitação por 16 horas à temperatura ambiente; (iii) H_2O_2 30% m/m em agitação por 1 hora a temperatura ambiente seguido por aquecimento a 85 °C até evaporação, seguido por uma nova adição deste reagente e sua evaporação, com posterior adição de

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1,0 mol L⁻¹ e agitação por 16 horas a temperatura ambiente. (iv) Indica-se fazer está extração utilizando-se uma mistura de água régia.

Apesar dos métodos de extração sequencial disponibilizarem importantes informações, são relatadas dificuldades em sua realização, como por exemplo, a escolha de um reagente que seja seletivo, problemas de readsorção e redistribuição dos analitos entre as fases no decorrer do procedimento, extrações incompletas, precipitação de novos compostos e perda por volatilização durante o processo, resultando em medidas inexatas, baixa frequência analítica e perda de reprodutibilidade nos resultados (STANISIC *et al.*, 2012).

Além disso, uma das maiores barreiras na aplicação e desenvolvimento dos procedimentos de extração sequencial é o tempo, e conseqüentemente o custo para aplicação destes métodos, que exigem em torno de 4 a 5 dias. Desta forma, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo metodologias alternativas de extração sequencial baseadas nos métodos BCR e Tessier, tais a radiação ultrassônica e a radiação por micro-ondas (CANEPARI *et al.*, 2005).

1.2 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL ASSISTIDA POR ULTRASSOM

A utilização da radiação ultrassônica nos procedimentos de extração é uma alternativa bastante viável nos procedimentos de preparo de amostras. Este processo de extração baseia-se na propagação das ondas mecânicas que resultam na formação e colapso de bolhas, provocando regiões de alta pressão e temperatura que combinadas auxiliam no processo de extração (MASON; LORIMER, 2002).

A potência do equipamento e a forma como a energia será distribuída, varia com a frequência da distribuição dos cristais piezelétricos e do volume da cuba do banho, o que dificulta a comparação entre resultados obtidos utilizando-se diferentes equipamentos. Ainda assim, a menor exposição dos frascos ao ambiente durante o processo de extração propicia em um menor risco de contaminação e perdas por volatilização, além de evitar a readsorção dos analitos na fase sólida (MIMURA *et al.*, 2016). O aumento da frequência analítica associado à utilização de uma instrumentação simples (banho de ultrassom), torna essa estratégia vantajosa (KRUG, 2010).

Canepari *et al.*, (2005), comparou o uso do banho ultrassônico e forno de micro-ondas em procedimentos de extração sequencial BCR, para determinação de Cd, Cr, Ni, Pb, Ni, Cu, Al, As, Co, Fe, Mg e Mn em amostras de sedimento. De acordo com os autores o método utilizando a extração assistida por ultrassom (USE), mostrou-se menos reprodutível, sendo necessário a realização de mais estudos. Porém em seus estudos, Ipolyi *et al.*, (2002), utilizando

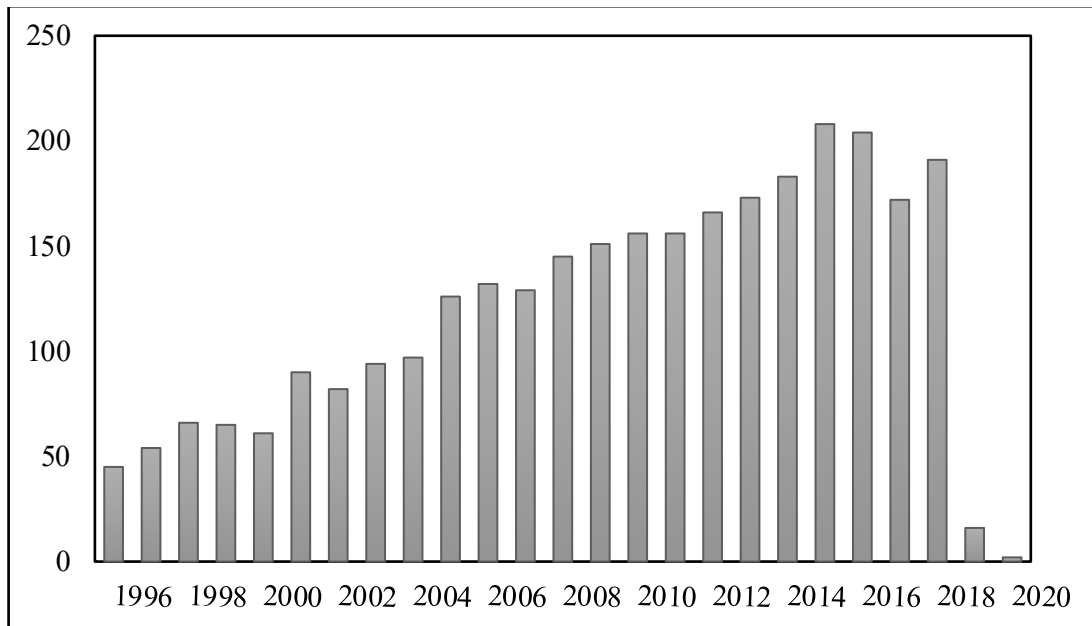
amostras de sedimento estuarino para a extração de Cd, Cu, Cr, Ni e Zn, percebeu que os procedimentos envolvendo ultrassom e micro-ondas apresentaram resultados semelhantes aos obtidos com método de extração convencional tendo sido obtida uma redução do tempo total de preparo de 4 para 1 dia. Ao contrário do observado por Canepari *et al.*, (2005), verificou-se que a extração com micro-ondas foi menos eficiente, uma vez que a execução do procedimento foi dificultada pelo aumento da temperatura decorrente do aumento no tempo de exposição da amostra a energia de micro-ondas.

Em seus trabalhos Kovacs *et al.* (2016), também realizou estudos empregando USE. Foram realizados estudos utilizando-se o tratamento ultrassônico e estudos combinando o tratamento ultrassônico com agitação. Os autores conseguiram em ambos os procedimentos extrair cerca de 77% dos analitos em relação ao método oficial. Davidson e Delevoye (2005), também compararam o procedimento de extração convencional com um procedimento utilizando-se o ultrassom para a determinação de Fe, Mg e Zn. Os autores obtiveram recuperações entre 84 e 98% em amostras de solo e sedimento. Filgueiras, Lavilla e Bendicho (2004), realizaram extrações de Cd, Cu, Cr, Ni e Pb em uma amostra de material de referência certificado (BCR 601), utilizando-se extração assistida por ultrassom. Foram avaliados parâmetros como o tempo de extração e potência da radiação ultrassônica. Além de reduzir drasticamente o tempo utilizado no processo, os autores obtiveram recuperações superiores a 90% para todos os analitos investigados em todas as frações.

Em seu trabalho, intitulado como “Qual o futuro da extração sequencial?” Bacon e Davidson, (2008), fazem uma longa reflexão sobre o crescente desenvolvimento dos métodos de extração sequencial e suas dificuldades de aplicação. Os autores ainda chamam a atenção para o fato de que precisam ser realizados novos estudos sobre os mecanismos de reação dos reagentes nas frações mineralógicas, e que os protocolos precisam ser revistos a fim de se avaliarem melhorias no desenvolvimento da metodologia que possibilitem a diminuição do tempo de realização dos procedimentos.

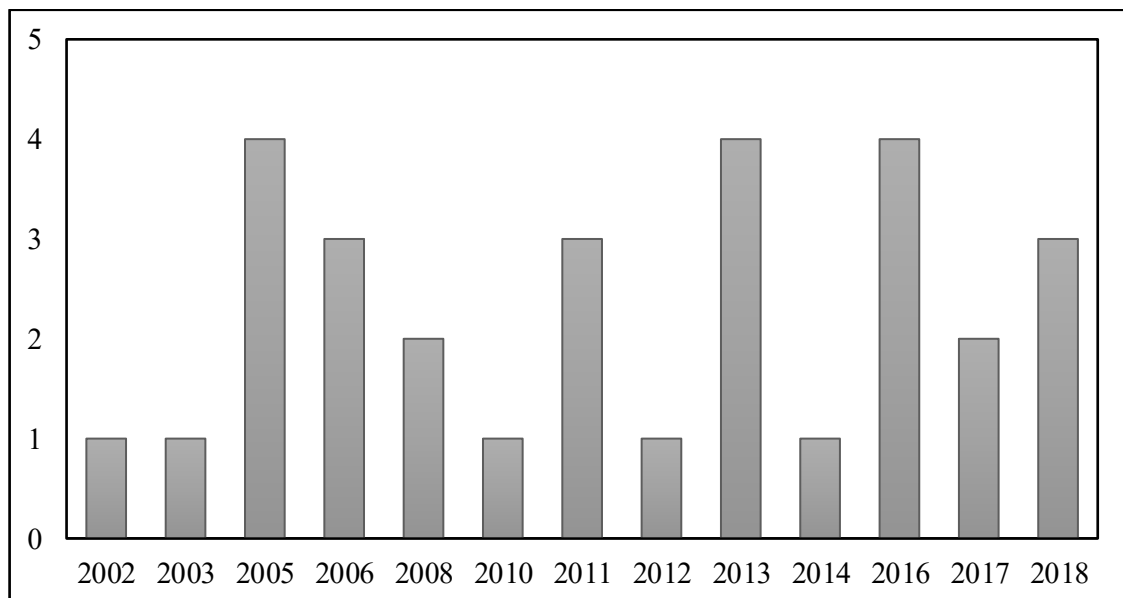
No Gráfico 1, podemos observar o grande avanço no número de trabalhos aplicando os procedimentos de extração sequencial em amostras de sedimento ao longo dos anos. Em comparação a esta imagem, o Gráfico 2, mostra que apesar do aumento nos trabalhos aplicando este tipo de procedimento, as pesquisas que possibilitam aplicar este tipo de metodologia com redução de tempo ainda não são tão notórias tratando-se do montante de publicações ao longo dos anos.

Gráfico 1 - Número de publicações empregando extração sequencial em amostras de sedimento ao longo dos anos.



Fonte: Web of Science, parâmetros: 'sequential extraction' and 'metals' and 'sediment'.

Gráfico 2 - Número de publicações empregando extração sequencial assistida por radiação ultrassônica em amostras de sedimento ao longo dos anos.



Fonte: Web of Science, parâmetros: 'sequential extraction assisted ultrasound' and 'metals' and 'sediment'.

1.3 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM SEDIMENTOS

Sedimentos são compostos por sólidos insolúveis, substratos mineralógicos diversos e matéria orgânica depositada no fundo dos corpos d'água. São resultados do intemperismo e erosão de rochas e solos das partes mais elevadas da área de drenagem. Os sedimentos são constituídos além da fase sólida, por uma fase líquida, onde estão dissolvidos alguns minerais e por uma fase gasosa, responsável por preencher espaços porosos. Tais compartimentos podem ainda ser preenchidos por substâncias inorgânicas e compostos em decomposição, que vão se acumulando ao longo do tempo e formando camadas (PEREIRA *et al.*, 2007; REZENDE, 2009; POLETO, 2010; SILVA, 2012). Estas estruturas possuem uma elevada capacidade de retenção de substâncias orgânicas e inorgânicas, estima-se que apenas 1% das substâncias que atinjam um sistema aquático estejam dissolvidas na água, enquanto que, o restante permanece estocada no compartimento sedimentar (FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2004). Desta forma, as análises químicas de tais estruturas vêm a ser uma ferramenta importante no fornecimento de informações do desenvolvimento histórico e das alterações ambientais do *corpo d'água*.

Nos sedimentos os íons metálicos estão divididos entre diversos componentes químicos (matéria orgânica, óxidos/hidróxidos de Fe, Al ou Mn, minerais de filossilicato, carbonatos, sulfetos, etc.); estando retidos nestas fases através de diversos mecanismos (adsorção, complexação, precipitação, etc.) que serão responsáveis por determinar sua capacidade de mobilidade e bioacessibilidade (TOKALIOGLU; KARTAL; ELÇI, 2000). A toxicidade e a mobilidade dos elementos-traço dependem fortemente da sua forma química e da forma como estão ligados nas diferentes fases minerais do sedimento. Mudanças nas condições ambientais, como variações no pH, salinidade, mudanças nos potenciais redox, ou ainda aumento nas concentrações de ligantes orgânicos, podem causar a remobilização dos elementos-traço presentes na fase sólida para a fase líquida, favorecendo assim a contaminação do ambiente. Desta forma, conhecendo-se a maneira como os elementos estão ligados nas fases do solo podem-se compreender os processos geoquímicos e avaliar uma potencial remobilização destes elementos, e seus prováveis riscos (HNAŤUKOVÁ, 2011; FILGUEIRAS; LAVILLA; BENDICHO, 2004).

Dentre as técnicas utilizadas para a determinação de espécies metálicas em sedimentos destacam-se a espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplada (ICP OES), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS), a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor químico (HG AAS), e a espectrometria de absorção atômica com atomização em modo chama e forno de grafite (F AAS e GF AAS). As técnicas

que fazem o uso do plasma são muito utilizadas por possuírem capacidade multi-elementar, alta frequência analítica, e a determinação de elementos-traço com boa precisão, exatidão e baixos limites de detecção. Todavia, estas técnicas são mais custosas e de difícil manuseio (JUNIOR *et al.*, 2014). Como alternativa, diversos autores vêm empregando as técnicas de absorção atômica para a análise de sedimentos, uma vez que, tais técnicas são menos dispendiosas que as anteriormente citadas, além de permitirem a determinação dos elementos-traço com precisão e exatidão na concentração de mg L^{-1} no modo chama, ou de $\mu\text{g L}^{-1}$, no modo forno de grafite. Esta última pode ser mais vantajosa, uma vez que requer menos volume de amostras e apresenta menores limites de detecção (KRUG; NÓBREGA; OLIVEIRA, 2004).

1.4 ALGUNS ELEMENTOS-TRAÇO ESTUDADOS

Diversos autores tem se dedicado a estudar a influência da ação dos metais no meio ambiente. Em muitos trabalhos encontram-se os termos “metal pesado” e “metal tóxico” referenciando-se os efeitos adversos destas espécies na biota e a saúde humana. Porém estes termos não estão corretos, uma vez que, o termo “pesado” refere-se à densidade do elemento e não a sua toxicidade. Todavia, o termo tóxico é referente a concentração do elemento que ocasiona efeitos adversos aos organismos (SILVA, 2010).

O termo metal-traço vem sendo utilizado para referenciar os elementos presentes em baixas concentrações, geralmente na faixa de mg Kg^{-1} , ou ainda a ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ em água, solos, sedimentos, plantas, etc. Alguns pesquisadores utilizam o termo “elemento-traço” para se referir a elementos químicos que ocorrem no solo em concentrações abaixo de 100 mg Kg^{-1} , o que seria mais útil, uma vez que, engloba metais, metaloides e não metais. Assim está determinação está relacionada à baixa concentração que os elementos são encontrados no ambiente (ZULIANI *et al.*, 2017).

Estes elementos podem ser introduzidos nos ecossistemas através das ações naturais como o intemperismo de rochas minerais e ações vulcânicas, ou antrópicas como as atividades industriais e de mineração, utilização de defensivos agrícolas, entre outros.

Mesmo apresentando toxicidade, alguns elementos em condições naturais não expressam perigo ao meio ambiente. Porém, a interferência humana nas condições ambientais pode ocasionar um aumento na concentração destas substâncias no meio, representando assim um perigo sobre ecossistemas aquáticos e terrestres. Além disso, alguns elementos como por exemplo Fe, Cu e Zn, são considerados essenciais biologicamente a alguns organismos vivos,

porém em altas concentrações podem se tornar potencialmente tóxicos (GUILHERME *et al.*, 2005).

1.4.1 Cromo

O cromo encontra-se localizado no grupo 6 da tabela periódica. Sendo utilizado na indústria para fabricação de ligas metálicas, corantes e pinturas, metalurgia e curtume (RUSSEL, 1994). Este elemento pode ser encontrado nos seguintes estados de oxidação: +2, que atua como um forte agente redutor, +3 que é a espécie mais estável e mais importante e +6 que atua como forte agente oxidante. Este elemento é um potencial contaminante de sedimentos, solo e água. Sendo sua toxicidade e mobilidade dependentes de seu estado de oxidação. Verifica-se que a espécie Cr^{+3} apresenta menor mobilidade, maior estabilidade e menor toxicidade em relação ao Cr^{+6} que é uma espécie bastante solúvel e instável, sendo facilmente convertida na espécie Cr^{+3} (MIMURA, 2013).

A ingestão de pequenas doses de Cr se faz necessária na alimentação. O íon Cr^{+3} juntamente com a insulina auxilia no equilíbrio dos níveis de glicose no sangue. Sais de cromo em quantidades elevadas podem provocar doenças cancerígenas se ingerido ou em contato com a pele (LEE, 1999). O Cr é encontrado nas camadas superficiais do solo, geralmente as formas +3 e +6. Sua disponibilidade é afetada pelo pH e potencial de oxirredução. A presença de óxidos de manganês e matéria orgânica levam ao favorecimento da oxidação do Cr^{+3} a Cr^{+6} , em contrapartida a presença de altos níveis de matéria orgânica e pH ácidos favorecem o efeito contrário (REZENDE, 2007).

1.4.2 Cobre

Este metal de transição fica localizado no décimo primeiro grupo da tabela periódica. Na indústria é utilizado nos processos de cunhagem de moedas, produção de condutores de eletricidade, defensivos agrícolas e ligas metálicas (RUSSEL, 1994).

O cobre pode ser encontrado em enzimas do grupo das oxidases, na oxidação de alguns invertebrados e no sistema responsável pela fotossíntese. Além de ser importante biologicamente para os seres humanos. Em excesso este elemento pode acarretar em problemas gastrointestinais, no fígado e rins, além de provocar câncer (LEE, 1999).

O cátion Cu^{+2} possui grande habilidade em se ligar aos componentes minerais e orgânicos do solo. Ao reagir com ânions como sulfetos, carbonatos e hidróxidos pode vir a

sobre precipitação. Além disso, pode ser facilmente adsorvido na presença de óxidos de Fe e Mn, hidróxidos de Fe e Al, e argilas (REZENDE, 2007).

1.4.3 Níquel

Este metal de transição está localizado no grupo 10, da tabela periódica, sendo utilizado para galvanoplastia, produção de ácido inoxidável, baterias recarregáveis, cunhagem de moedas, revestimentos metálicos, superligas e fundição (RUSSEL, 1994).

O níquel (Ni) presente no solo apresenta origem geoquímica, proveniente de rochas magmáticas, sua composição varia de acordo com a intensidade da intervenção antrópica. Seu principal estado de oxidação é +2, sendo estável em solução. Dentre as formas de incorporação deste elemento ao solo estão o uso de calcários e fertilizantes fosfatados.

É um elemento essencial para plantas, mas em altas concentrações é tóxico para os seres humanos, podendo causar os seguintes sintomas pela sua exposição: alergia, rinite, sinusite, diminuição da capacidade reprodutiva e câncer (MIMURA, 2013). O níquel tem sua mobilidade afetada por alterações no valor de pH, concentrações de óxidos de Fe e Mn e ácidos húmicos. Em valores de pH menores que 6 a solubilidade deste elemento é elevada (REZENDE, 2007).

1.4.4. Zinco

Encontrado no grupo 12 da tabela periódica, este elemento é explorado para utilização na fabricação de ligas metálicas, baterias, peças automotivas, galvanoplastia, pigmento de pinturas, dentre outros (RUSSEL, 1994).

Sendo encontrado no estado de oxidação +2. Esta espécie é essencial ao organismo humano, sendo responsável por atuar na catálise enzimática. Além disso, é responsável por intervir no metabolismo de proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos de animais e plantas. Casos de intoxicação por zinco podem acarretar em diarreia, vômitos, cólicas e nefrite. Já a carência desta substância leva a falhas no crescimento, retardo de maturidade sexual, dermatites, cegueira noturna, doença renal, atrofia testicular, retardo no processo de cicatrização de ferimentos e anemia hemolítica (MIMURA, 2013).

O zinco (Zn) apresenta baixa concentração no solo, pois em sua maioria encontra-se adsorvido nas argilas ou matéria orgânica, fato este que pode ser modificado pela alteração do pH (< 7,0), ocasionando na sua mobilidade para o meio (REZENDE, 2007).

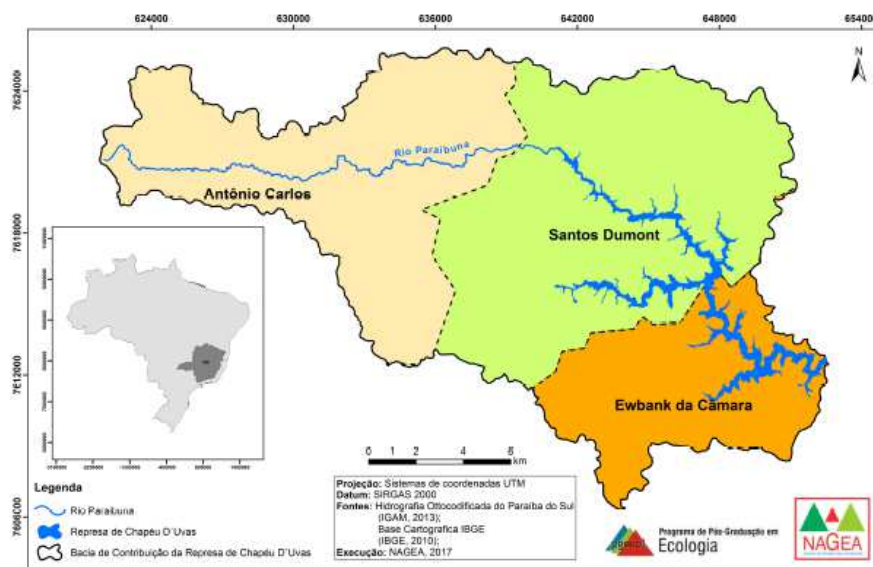
1.5 BARRAGEM DE CHAPÉU D'UVAS

A cidade de Juiz de Fora, é uma importante cidade localizada na região da Zona da Mata mineira. A cidade destaca-se entre as outras por apresentar nas últimas décadas um crescente crescimento tanto populacional como industrial, apresentando a mais diversificada oferta de produtos, bens e serviços. Fato este que exigiu da cidade um conjunto de obras de infraestrutura básica, cuja demanda não tem suprido as necessidades da população. Uma destas demandas exigiu o investimento em um novo manancial, para suprir as demandas de abastecimento de água à população, deu-se então a construção de um novo empreendimento, a barragem de Chapéu D'Uvas, inaugurada em 18 de dezembro de 1994. Neste trabalho foram estudadas algumas amostras de sedimento provenientes desta represa (OLIVEIRA, 2018).

A barragem de Chapéu D'Uvas fica situada a 50 Km da nascente do Rio Paraibuna, Minas Gerais, Brasil. Segundo dados da Companhia de Saneamento Municipal (CESAMA), a barragem pode chegar a ter 12 km² de espelho d'água, atingindo um volume de 146 milhões de metros cúbicos e 41 metros de profundidade máxima, com uma capacidade de fornecimento de cinco mil litros de água por segundo.

Apesar de ser responsável por grande parte do abastecimento de água para o município de Juiz de Fora, a bacia a qual pertence à represa está inserida entre os municípios de Antônio Carlos, Santos Dumont e Ewbank da Câmara, onde foi estabelecida a barragem, conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1- Localização geográfica da bacia hidrográfica de Chapéu D'Uvas.



Fonte: OLIVEIRA (2018)

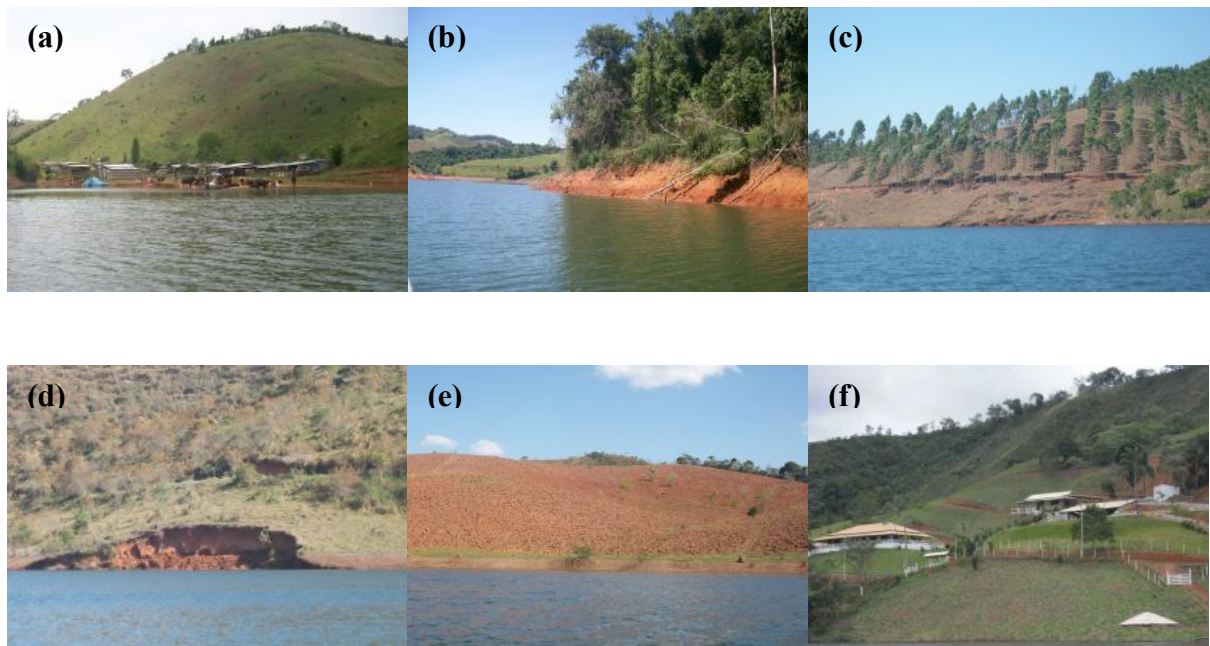
Enquanto o município de Juiz de Fora utiliza as águas desta bacia para resolver os problemas de escassez de água, os demais municípios, população e agentes imobiliários visam a exploração da área para fins turísticos e de ocupação, a fim de melhorar a economia local, o que gera um conflito político administrativo (ROCHA *et al.*, 2018).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 357/ 05, é responsável pela classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. No estado de Minas Gerais, o Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM), juntamente com o conselho Estadual de Recursos Hídricos (CERH) nº1, de maio de 2008 (DN Copan/ CERH) nº1, 2008), utiliza os mesmos pressupostos para classificação dos recursos hídricos no estado. Desta forma a área que está localizada a barragem de Chapéu D'Uvas, onde foram coletadas as amostras utilizadas neste estudo, é considerada como pertencente a classe 1. Tal classe considera a utilização da água para fins de abastecimento destinado ao consumo humano após o tratamento simplificado. Além da proteção às comunidades aquáticas, recreação de contato primário como, por exemplo, a natação, o esqui aquático e o mergulho, irrigação de hortaliças consumidas cruas e frutas que se desenvolvam próximas ao solo consumidas cruas sem a necessidade de remoção de sua película (OLIVEIRA, 2018).

Os solos desta bacia são pobres em nutrientes, como fósforo, nitrogênio, cálcio e magnésio, predominando-se esta região o latossolo vermelho-amarelo, o latossolo amarelo e o cambissolo húmico. Desta forma, as atividades indicadas para esta região seria a plantação de pastagem e a svinicultura (OLIVEIRA, 2018).

A atuação humana como a retirada da vegetação, movimentação de terra para ocupação, infraestrutura e atividades de agricultura no local, em conjunto com as características naturais da região fazem com que a área fique propensa à intensos processos erosivos, deste modo o monitoramento das condições físico-químicas da região torna-se necessária (MACHADO, 2012). Na Figura 2, encontram-se algumas imagens das atividades desenvolvidas no local, bem como, exemplos de áreas acometidas pela erosão e intemperismo.

Figura 2 - Áreas de pastagem, cultivo, ocupação humana e erosão presentes na região da bacia hidrográfica de Chapéu D'Uvas.



Fonte: OLIVEIRA, (2018).

(a) Área de gado na encosta e gado próximo ao espelho d'água, (b) processo erosivo nas margens do reservatório comprometendo a estabilidade da vegetação, (c) plantio de eucalipto na encosta, (d) pasto sujo com processo erosivo em encosta, (e) terreno preparado para atividade agrícola, (f) ocupações rurais.

No Brasil, as legislações que regulamentam a qualidade hídrica ainda se apresentam falhas quanto a estudos de especiação. Além disso, de acordo com Guilherme *et al.* (2005), outra barreira no estudo da distribuição dos elementos-traço em sistemas aquáticos brasileiros seria a existência de poucos trabalhos que abordem os problemas causados por estes elementos. Segundo o autor um programa de monitoramento deve ser implantado para a observação da deposição dos elementos-traço em sedimentos nos sistemas aquáticos, avaliando sua dispersão, disponibilidade e absorção da biota. Principalmente quando se pretende avaliar a recuperação ou a preservação de áreas contaminadas, sendo o monitoramento de sistemas aquáticos uma ferramenta útil no planejamento da ocupação do solo de forma ordenada. Neste contexto o presente trabalho tem como intuito desenvolver um método alternativo de extração sequencial empregando o tratamento ultrassônico das amostras, a fim de reduzir o tempo de análise e o volume de reagentes utilizados no processo, para que este possa ser aplicado aos estudos de distribuição de espécies metálicas em amostras de sedimento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia alternativa de extração sequencial assistida por radiação ultrassônica para determinação de Cu e Zn por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

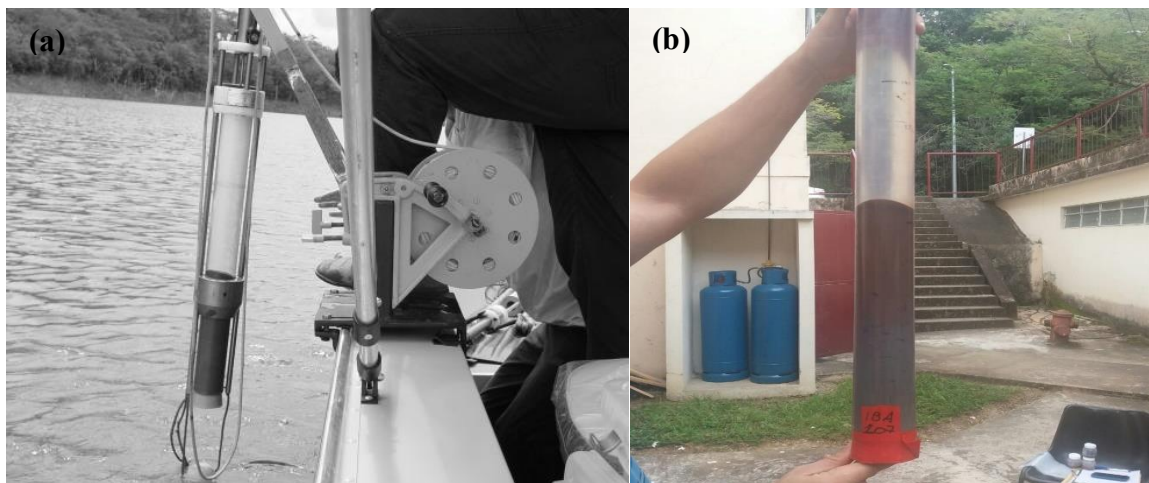
- Determinar os teores totais dos analitos em amostras de sedimento por FAAS;
- Desenvolver uma metodologia de extração sequencial assistida por radiação ultrassom;
- Validar e estabelecer figuras de mérito para o método desenvolvido;
- Comparar o método de extração sequencial desenvolvida com o método convencional BCR;
- Determinar a concentração dos analitos nas frações geoquímicas de sedimentos, empregando-se o procedimento de extração sequencial desenvolvido.

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CHAPÉU D'UVAS

As amostras de sedimento usadas nesse trabalho foram disponibilizadas pelo Laboratório de Ecologia Aquática da Universidade Federal de Juiz de Fora (LEA). As amostras foram coletadas utilizando um coletor de testemunho por gravidade (UWITEC, Mondsee, Austria). Os núcleos foram levados ao laboratório e fatiados em sub amostras de 2 cm de espessura e foram armazenados a 10 °C para análise futura de matéria orgânica. Na Figura 3, encontra-se a imagem de um coletor similar ao utilizado na amostragem, e uma foto de um core obtido após a coleta.

Figura 3 - Exemplo de um coletor de testemunho por gravidade utilizado nos procedimentos de coleta de sedimentos.



Fonte: ABE *et al.*, (2013).

(a) Coletor de Testemunho por Gravidade (UWITEC, Áustria). (b) Core de sedimento obtido após coleta.

As amostras foram secas em estufa a 40 °C, e uma porção das amostras fatiadas, resultando em uma camada superficial de 20 cm, que foi separada para o desenvolvimento do método de extração proposto nesse trabalho. Com o auxílio de um almofariz e um pistilo, realizou-se a desaglomeração e homogeneização das amostras, que foram posteriormente peneiradas utilizando-se uma peneira de nylon de 106 µm. Abaixo na Tabela 1, encontra-se a localização dos pontos de coleta na represa de Chapéu D'Uvas.

Tabela 1- Identificação das amostras de sedimento de Chapéu D'Uvas

Ponto	Latitude (S)	Longitude (W)
A	-21,5702	-43,5632
B	-21,5160	-43,6233
C	-21,5860	-43,5305
D	-21,5915	-43,5658
E	-21,5055	-43,6344
F	-21,5289	-43,6041
G	-21,5652	-43,5730
H	-21,5738	-43,5727
I	-21,5399	-43,5807
J	-21,5423	-43,5783

Fonte Autoria própria (2020)

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Ao longo da execução deste projeto foram utilizados reagentes de grau analítico. Para o preparo das curvas analíticas, utilizou-se uma solução padrão multielementar (SpecSol) constituído por Zn, Cd, Fe, Mn e Cu; e soluções padrão monoelementares (Vetec) de Cr e Ni, todas na concentração de 1000 mg L⁻¹. Para a determinação por F AAS as concentrações dos padrões utilizados nas curvas analíticas foram de 0,2; 0,6; 1,0; 1,4; 1,8 e 2,2 mg L⁻¹.

Para os procedimentos de extração assistida por ultrassom (US) e extração sequencial assistida por ultrassom (USE), utilizaram-se os seguintes reagentes, respectivamente: HCl(37% v/v- Vetec) e HF (40 % v/v- F maia), Ácido Acético glacial (Synth), Cloridrato de hidroxilamina P.A. (Neon), H₂O₂ (30% v/v - Vetec), Acetato de amônio P.A. (Neon). Utilizou-se também uma solução de HNO₃ (65% m/v - Sciavicco) para garantir a estabilidade dos padrões preparados para as curvas analíticas e nos procedimentos de digestão em chapa de aquecimento. Para a determinação do pH das amostras de sedimentos utilizou-se uma solução na concentração de 1 mol L⁻¹ v/v de KClP.A. (Isifar).

Todas as vidrarias utilizadas foram descontaminadas com solução de HNO₃ 10% v/v por um período de no mínimo 24 horas. Além disso, todas as soluções foram preparadas com água ultrapura purificada a 18 µΩ/cm em sistema Elga.

3.3 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação dos analitos foi realizada utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica com um sistema de dupla atomização (forno de grafite e chama), Thermo Scientific, modelo SOLAAR Série M5, e um espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA 240FS, equipado com um sistema de atomização por chama. Ambos equipamentos são dotados

de uma fonte contínua (lâmpada de deutério) para correção do sinal de fundo (*background*). As condições experimentais são mostradas abaixo na Tabela 2.

Tabela 2- Condições instrumentais utilizadas na determinação dos metais por F AAS.

Metais	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (mm)	Corrente da lâmpada (mA)	Altura do queimador (mm)	Gases	Vazão de C ₂ H ₂ (L min ⁻¹)
Cu	324,8	^a 0,1/ ^b 0,5	75	9,0	Ar/C ₂ H ₂	1,0 ^a /2,0 ^b
Cr	357,9	0,5	75	8,0	N ₂ O/ C ₂ H ₂	4,0 ^a
Ni	232,0	^a 0,1/ ^b 0,2	75	6,0	Ar/C ₂ H ₂	1,0 ^a /2,0 ^b
Zn	213,8	0,2 ^a /1,0 ^b	75	7,0	Ar/C ₂ H ₂	1,2 ^a /2,0 ^b

Fonte: Autoria própria (2020)

^a FAAS Thermo Scientific, SOLLAR M5, ^bF AAS Varian AA 240FS

Para a realização dos procedimentos de extração total (US) e sequencial (USE) utilizou-se uma lavadora ultrassônica Eco-Sonics Ultronique, modelo 9.5A, com 37 KHz de frequência e potência de 200 W, equipado com controle de tempo e temperatura; e mesa agitadora orbital Tecnal, modelo TE - 141. Também foram utilizados nos procedimentos de digestão total das amostras de interesse um digestor por micro-ondas Berghof modelo Speedware Four e uma chapa aquecedora Warmnest, modelo DB-IVA. Para as medidas de pH foi utilizado um pHmetro Mettler Toledo, modelo Five Easy. Para os procedimentos de pesagem foi utilizada uma balança analítica Mettler Toledo, modelo ME204. Nos procedimentos de separação dos extratos (sobrenadante) da fase sólida residual foi empregada uma centrífuga Novatecnica, modelo NT810. Para a realização da terceira fase da extração sequencial foi utilizado um banho termostatizado SOLAB, modelo Dubnoff SL-157/22 para evaporação do reagente.

A caracterização físico-química das amostras investigadas foi realizada utilizando-se um difratômetro de Raio-X, modelo D8 Advance-Vinci, Bruker, espectrômetro EDX, modelo Hitachi TM 3000.

3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

3.4.1 Extração das espécies metálicas

Inicialmente utilizou-se uma amostra teste, proveniente da barragem de Chapéu D'Uvas (21°,34'S; 43°,32'W) para a avaliação da melhor estratégia para extração das espécies metálicas. Desta forma, testaram-se duas metodologias inicialmente, a primeira corresponde ao

método desenvolvido por Mimura *et al.*, (2016) empregando radiação ultrassônica, e a segunda metodologia utilizada foi o procedimento EPA 3051 A.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho verificou-se que a quantidade de amostra teste não seria suficiente para a avaliação dos métodos de preparo de amostra e para o desenvolvimento do procedimento de extração sequencial que utiliza radiação ultrassônica, então optou-se por trabalhar com uma amostra coletada no Córrego Igrejinha, localizado no município de Juiz de Fora (21°,42'S, 43°,28'W), cuja composição havia sido estudada recentemente em trabalhos realizados pelo grupo Baccan de Química Analítica da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Adicionalmente, o digestor de amostras por radiação micro-ondas apresentou problemas técnicos, desta forma sua utilização se tornou inviável, logo optou-se por comparar a metodologia de extração utilizando radiação ultrassônica (US), desenvolvida por Mimura *et al.*, (2016), com o método 3050B, onde as amostras foram digeridas em chapa de aquecimento, com a adição de uma etapa utilizando HF.

3.4.1.1 Mapeamento do banho ultrassônico

Para verificar as condições favoráveis de operação do banho ultrassônico realizou-se um teste utilizando-se papel alumínio, a fim de verificar qual a posição da onda com maior intensidade, uma vez que, a intensidade de cavitação varia com a profundidade e frequência dos aparelhos. Desta forma mergulhou-se uma folha de alumínio no banho ultrassônico contendo água e algumas gotas de detergente, para que a tensão superficial do líquido fosse diminuída, por um período de 3 minutos (SAD, 2013).

3.4.1.2 Extração assistida por ultrassom

Este procedimento prevê a utilização de 0,1 g de amostra, 7 mL de HF e 3 mL de HCl a mistura resultante, que deve ser submetida a 3 horas de sonicação à 60 °C. A solução resultante foi centrifugada por 10 minutos a 3200 rpm. O sobrenadante foi retirado e seu volume completado para 13,0 mL para a determinação dos analitos por F AAS.

3.4.1.3 Método EPA 3051A

Conforme a Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, (EPA - Environmental Protection Agency), o método indicado para a extração de espécies metálicas em amostras de

sedimento utilizando-se o digestor de amostras por radiação micro-ondas é o método EPA 3051A (EPA, 2007). Desta forma, pesaram-se 0,2 g de amostras, diretamente nos recipientes de politetrafluoretileno (PTFE). Em seguida, foram adicionados 6 mL de HNO₃, e em seguida 2 mL de HCl. A solução resultante foi filtrada após digestão e o sobrenadante retirado tendo seu volume completado para 25 mL para a determinação dos analitos por FAAS. Na Tabela 3, encontra-se o programa de aquecimento utilizado, conforme sugerido pelo fabricante do equipamento.

Tabela 3- Programa de aquecimento utilizado para a extração utilizando o digestor de amostras por radiação micro-ondas, EPA 3051A

Step	Temperatura	Pressão (Bar)	^a Ta (min)	^b Tp (min)	Power (%)
1	140	30	5	5	70
2	160	30	5	5	80
3	170	35	3	20	80
4	50	25	1	10	--

Fonte: Autoria própria (2020)

^aTa (min): Temperatura de aquecimento em minutos, ^bTp (min): temperatura de permanência em minutos

3.4.1.4 Método EPA 3050B modificado

O procedimento indicado para a digestão de amostras de sedimento empregando chapa de aquecimento é o método 3050B (EPA, 1996). Desta forma, adicionou-se inicialmente 5 mL de HF à 0,25 g de amostra, que foi mantida sob aquecimento a 95 °C. O volume foi reduzido próximo a secura e então foram adicionados 10 mL de HNO₃ (1:1). Posteriormente a redução do volume, adicionaram-se então 5 mL de HNO₃ concentrado, repetindo-se esta etapa até que a liberação de gás (NO₂) não fosse mais perceptível. Assim, esta etapa repetiu-se por mais duas vezes. Adicionou-se então 2 mL de H₂O e 3 mL de H₂O₂, quando a solução estava próxima da secura, realizou-se então adições de 1 mL de H₂O₂, até que não fosse observado a efervescência, resultando-se então na adição de 2 mL de peróxido de hidrogênio. Por último adicionou-se 10 mL de HCl e aguardou-se a redução do volume da solução, que foi completado com água destilada para 25 mL. Porém passado algum tempo, observou-se que a digestão não foi totalmente completa. Desta forma, repetiu-se o experimento com a adição de 15 mL de HF, de forma que se atingiu a total dissolução da amostra.

3.4.2 Extração sequencial BCR

Para o desenvolvimento da metodologia de extração sequencial proposta (USE), havia a necessidade de se comparar os valores obtidos após a extração de cada uma das frações geoquímicas com os valores obtidos realizando-se o procedimento de extração sequencial de referência (BCR). Assim, após escolha do melhor método de extração das espécies metálicas, deu-se início a realização dos procedimentos de extração sequencial.

Os procedimentos foram realizados em triplicata para 0,5 g de sedimento utilizando-se os reagentes e as condições experimentais mostradas a seguir.

- Primeira etapa: À fração trocável foi adicionado 20,0 mL de ácido acético 0,11 mol L⁻¹ submetido a agitação por 16 horas a 25 °C.
- Segunda etapa: A fração redutível foi adicionada 20,0 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹ submetido a agitação por 16 horas a 25 °C.
- Terceira etapa: À fração oxidável foi adicionada 5,0 mL de peróxido de hidrogênio 30 % m/m submetido a agitação ocasional por 1 h a 25 °C. A mistura foi mantida por mais uma hora ao aquecimento a 85 °C até evaporação. Posteriormente, foi adicionado mais 5 mL de reagente e a mistura foi submetida novamente a evaporação. Finalmente, foi adicionado 25,0 mL de acetato de amônio 1 mol L⁻¹, mantido sob agitação por 16 horas.
- Quarta etapa: À fração residual foi submetida ao procedimento de extração utilizando-se a radiação ultrassônica (US). Adicionou-se a cada 0,1 g de amostra 7 mL de HF e 3 mL de HCl, que foi submetida a sonicação a 60 °C por 3 horas.

As extrações das três primeiras etapas foram realizadas em mesa agitadora (30 rpm). Após cada extração, os extratos foram transferidos para tubos de polietileno e submetidos a centrifugação por 10 minutos a 3200 rpm. Após centrifugação as soluções foram armazenadas a 4°C até o momento da análise. O resíduo remanescente foi lavado com água destilada antes da etapa seguinte, e as lavagens descartadas após centrifugação.

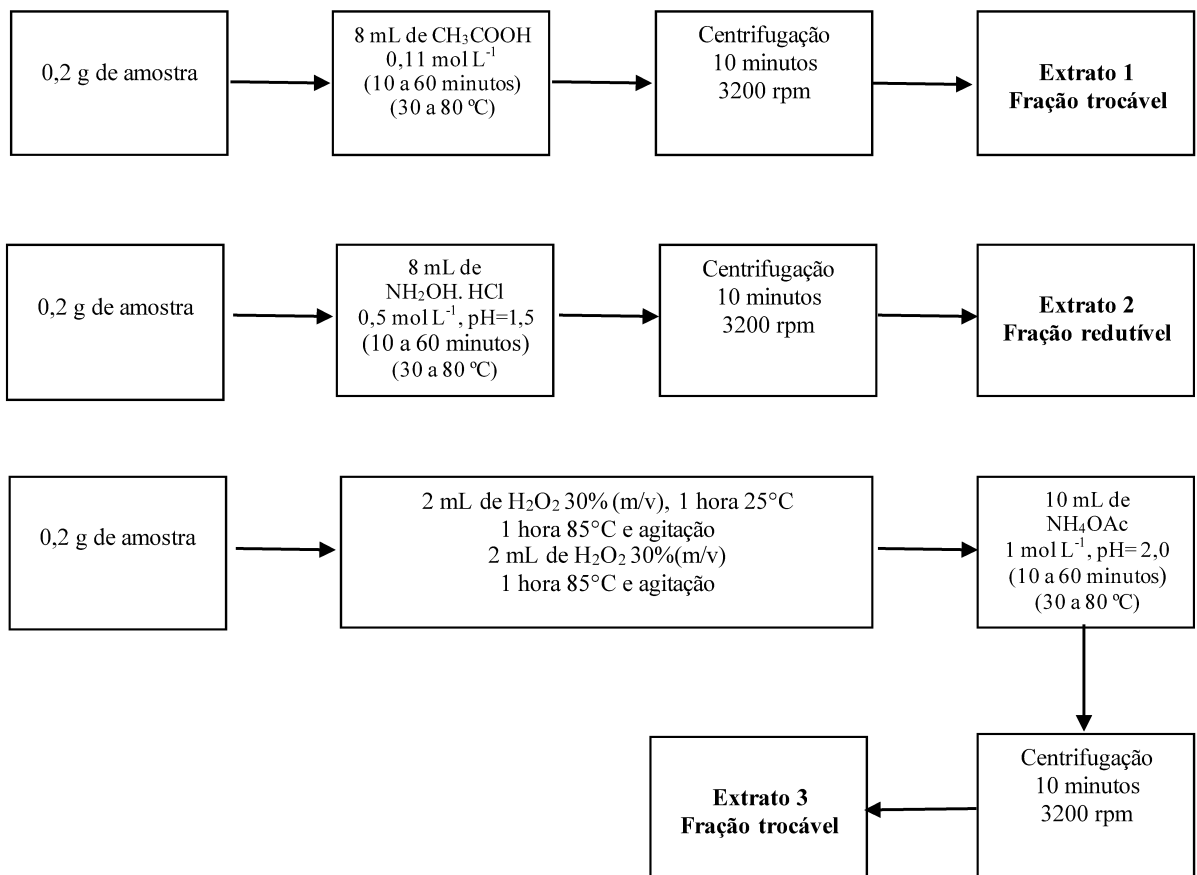
3.4.3- Extração sequencial assistida por ultrassom

O tempo e a temperatura para o procedimento de extração sequencial (USE) proposto foram otimizados. Para tal, realizaram-se extrações simples empregando os reagentes individualmente, Figura 4. Os resultados apresentados para a fração solúvel foram calculados de forma direta, uma vez que esta, corresponde a primeira fração do método BCR. Já a

quantidade dos analitos presentes nas frações redutível e oxidável, foram obtidas realizando-se a subtração das concentrações encontradas nas frações de interesse pelas concentrações presentes nas frações anteriores. A porcentagem de extração relativa ou porcentagem de recuperação foi obtido da seguinte forma:

$$\%_{recuperação} = \frac{Concentração\ extração\ simples \times 100}{Concentração\ BCR} \quad (\text{Equação 1})$$

Figura 4 - Procedimento utilizado para a otimização das condições dos extratores.



Fonte: Autoria própria (2020)

3.5 FIGURAS DE MÉRITO

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) dos métodos de extração realizados foram calculados, utilizando-se o desvio padrão (s) do branco de extração (n=10 medidas) e o coeficiente angular (α) das curvas analíticas.

Avaliou-se a sensibilidade comparando-se os valores de concentração característica C_0 obtidos em relação aos valores informados pelo fabricante do equipamento. O cálculo dessa medida foi obtido dividindo-se 0,0044 pelo coeficiente angular da curva. O valor 0,0044 refere-se à absorção de 1% de absorvância (WELZ, 1999).

Utilizou-se a análise de variância (ANOVA) para verificar-se a linearidade das curvas analíticas construídas. Além disso, utilizou-se os testes de Shapiro-Wilk e Cochran para a verificação da homocedasticidade dos dados e normalidade.

A precisão e exatidão das extrações foi avaliada através dos cálculos dos desvios padrão relativos, e análise de material de referência certificado (CRM).

3.6 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

3.6.1 Difração de Raios-X

A análise das amostras de sedimento por difração de Raio-X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X da UFJF. Os ângulos de varredura variaram de 10 a 90° (2θ), com passo de 0,02° e tempo de contagem de 15 s por passo, à temperatura ambiente. Não foi possível a análise de todas as amostras, desta forma, inicialmente, foi realizada a análise de uma amostra teste de sedimento coletada em Chapéu D'Uvas, e das frações geoquímicas provenientes do procedimento de extração sequencial BCR.

3.6.2 Determinação de pH

O pH das amostras foi determinado de acordo com o manual de métodos de análise de solo da Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA). Foi adicionado ao solo solução de KCl 1,0 mol L⁻¹ na proporção de (1: 2,5) à temperatura ambiente. A mistura foi agitada manualmente e deixada em repouso por 1 hora. Após este período as amostras foram agitadas novamente e o pH medido. Repetiu-se o procedimento substituindo a solução de KCl por água deionizada aquecida a 80 °C. Para a realização deste procedimento utilizou-se pHmetro digital e eletrodo combinado de vidro, calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

3.6.3 Determinação de matéria orgânica

As determinações dos teores de matéria orgânica foram realizadas pelo Laboratório de Ecologia Aquática (LEA) da Universidade Federal de Juiz de Fora. As medidas de matéria orgânica foram realizadas através da diferença de massa em relação ao peso do sedimento úmido e seco, por aquecimento a 550 °C por 4 horas (CARMO; SILVA, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

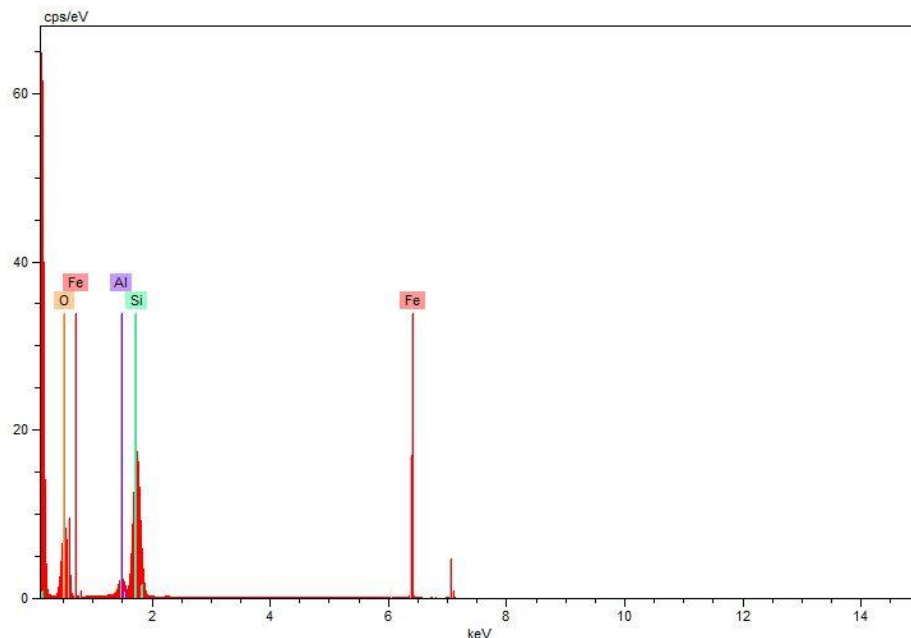
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura, Energia dispersiva e Difração de Raios-X

A amostra teste coletada na barragem de Chapéu D'Uvas foi submetida à microanálise utilizando-se as técnicas microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de energia dispersiva (EDS). O espectro obtido por EDS está ilustrado na Figura 5. Os resultados obtidos por microanálise revelaram que a amostra é composta majoritariamente por Silício (39%), Oxigênio (53%), Alumínio (4%) e Ferro (3%).

A Bacia hidrográfica de Chapéu D'Uvas (BCRCD) é uma sub-bacia do Rio Paraibuna, formada por rochas muito antigas composta por gnaisses, uma rocha composta por feldspato, quartzo; biotita; hornblenda; granada e epidoto; e granito formado pela associação de quartzo, mica e feldspato. Tais estruturas encontram-se recobertas por camadas de sedimento formados pela decomposição das rochas originais (RIBEIRO; LEAL, 2012).

Figura 5 - Espectro obtido por EDS para a amostra de sedimento teste.



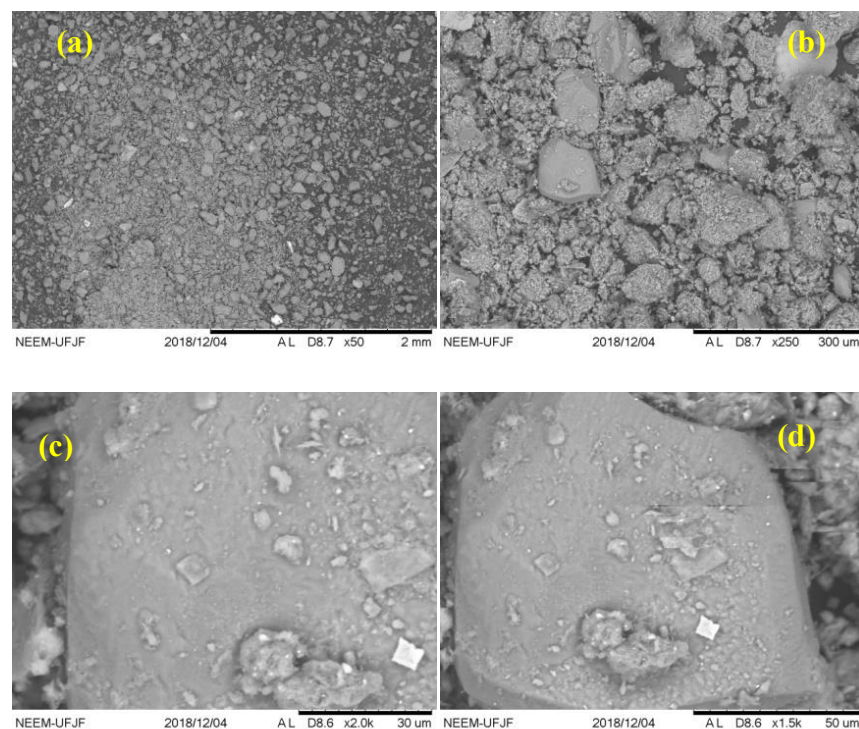
Fonte: Autoria própria (2020)

Foram obtidas imagens por MEV nas ampliações de 50, 250, 1500 e 2000X, Figura 6. De modo geral, observa-se um perfil homogêneo na amostra. De acordo com Nunes, (2019), os sedimentos do Rio Paraibuna apresentam granulometria de partículas muito finas, na faixa de

silte a argila. Loures e Paiva, (2018) verificaram a granulometria de sedimentos coletados no Rio Paraibuna encontrando valores médios de 0,60 mm, sendo caracterizadas estas partículas como sendo areia. De acordo com Oliveira, (2018) existem na BCRCO depósitos Aluviais, onde verifica-se a presença de areia fina a grossa, com intercalações ou coberturas sílico-argilosas.

Verifica-se que os elementos-traço tendem a ficar retidos nas partículas de menor tamanho, uma vez que, a área superficial é maior. Desta forma existe uma maior tendência que os elementos-traço estejam em maior quantidade na porção mais fina (silte), (GUILHERME et al., 2005).

Figura 6 - Imagens obtidas por MEV para a amostra de sedimento antes do procedimento de extração sequencial. (a) 50X (b) 250X (c) 1500 (d) 2000X.



Fonte: Autoria própria (2020).

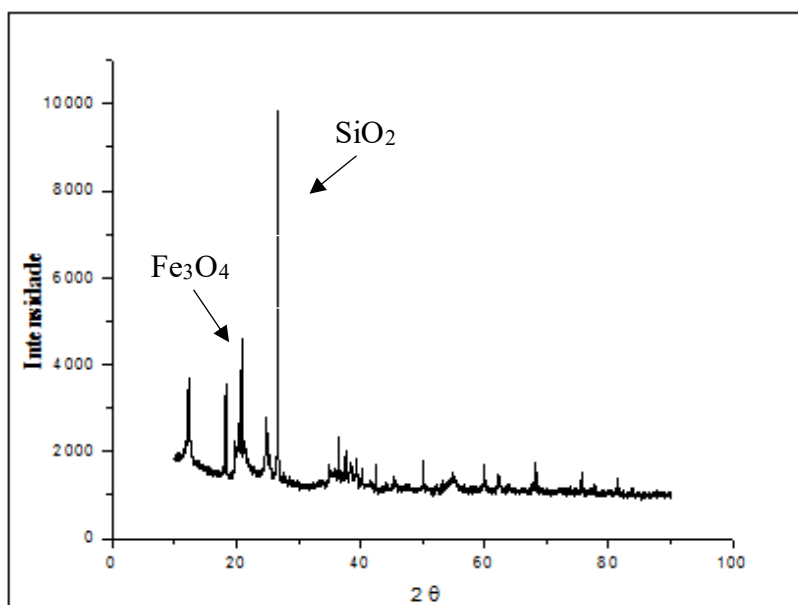
Mapeou-se os principais minerais presentes na amostra através da análise por DRX. O difratograma obtido encontra-se na Figura 7, os quais foram comparados com os padrões das bases de dados da biblioteca *Crystallography Open Database* (COD), onde verificou-se a presença dos seguintes componentes: óxido de silício SiO_2 (COD: 9010146) e magnetita Fe_3O_4

(COD: 9001332). Desta maneira, os resultados obtidos por DRX corroboraram com os dados obtidos por de microanálise

Observa-se a existência de um pico muito intenso, indicando a predominância da presença de quartzo nas amostras. O quartzo faz parte da composição das rochas, sua presença nos sedimentos pode ser atribuída a processos de intemperismo, provocados por processos erosivos, comuns a esta região (MACHADO, 2012).

De acordo com Ribeiro e Leal, (2012) uma unidade geológica secundária presente na BCRCO é formada por alguns minerais em menor proporção, dentre eles encontra-se a magnetita. Além disso, dentre as expectativas metalogenéticas encontram-se a formação ferrífera (Au, Cu, Ag, Pb) e o ortoclásio-granito (percussor de Au, Ag, Mo, Cu, Pb, Zn)

Figura 7 - Difratoograma de raios-X obtido no banco de dados (*Crystallography Open Database*) para a amostra de sedimento teste.



Fonte: Autoria própria (2020)

A amostra submetida ao procedimento de extração sequencial para validação do método foi submetida aos procedimentos descritos anteriormente, a fim de comparação entre as etapas do processo de extração e verificação da ação dos reagentes em cada uma, porém devido a problemas instrumentais esta análise não pode ser concluída.

4.1.2 Determinação do teor de matéria orgânica

A matéria orgânica (MO) presente em solos e sedimentos é formada principalmente pela deposição de resíduos de plantas e animais, sendo constituída por diversos compostos de carbono capazes de interagir com as fases do solo (mineral, solução e gasosa). Partículas finas como silte e argila, tendem a acumular um teor de matéria orgânica maior. Além disso, verifica-se que altos teores de MO, favorecem a incorporação de íons por complexação, uma vez que, os grupos R-COOH e R-OH (fenólicos) podem formar complexos estáveis, principalmente na presença de elementos-traço.

Foram realizadas medidas do teor de MO (Tabela 4), observou-se que os valores obtidos variaram entre 13 a 28%, valores estes superiores aos encontrados por Nunes (2009) ao realizar a análise de sedimentos provenientes da represa de Chapéu D'Uvas. A autora encontrou valores médios de 10% em seus estudos, que podem ser decorrentes dos processos erosivos que causam o aporte de material rochoso, galhos e restos de animais para o interior da represa.

Tabela 4 - Percentuais de matéria orgânica nas amostras

Amostra	% matéria orgânica
A	17,7
B	17,0
C	17,9
D	17,3
E	28,0
F	17,0
G	14,4
H	19,5
I	16,4
J	13,8

Fonte: Autoria própria (2020)

4.1.3 Determinação do pH em água e solução de KCl

Foram realizadas as medições dos valores de pH das amostras em solução de KCl e água deionizada. Os valores encontrados estão dispostos na Tabela 5. De modo geral, observa-se que o pH obtido utilizando-se solução salina são sempre menores devido a troca iônica dos cátions do sal e os íons H^+ e Al^{+3} presentes na amostra. Podemos observar que o pH medido variou entre 3,80 a 5,64. Sedimentos provenientes de solos tropicais, como os solos brasileiros apresentam pH levemente ácidos, uma vez que, solos tropicais apresentam uma intensidade elevada do índice de chuvas (EMBRAPA, 2010).

Os valores obtidos foram considerados relativamente baixos para sedimentos comparados a valores presentes na literatura. Resende (2007) encontrou valores que variaram entre 5,19 a 8,38, para amostras de sedimento provenientes da Bacia do Rio São Francisco, MG. Em seu trabalho Silva *et al.* (2018) observou valores de pH que variaram entre 5,63 a 6,78 em amostras de sedimento do Rio das Velhas, MG.

A análise do valor ΔpH é uma importante ferramenta no estudo da mobilidade de contaminantes inorgânicos em solos e sedimentos, visto que, medidas elevadas indicam uma maior capacidade de retenção de íons devido a atração eletrostática. Alterações de pH podem promover a liberação de espécies até então retidas para o meio. Desta forma, a diminuição destes valores pode propiciar a liberação de íons retidos para os corpos d'água (CORINGA *et al.*, 2016).

Mediu-se então o pH em KCl para verificação do valor de ΔpH . Verificou-se que todas as amostras apresentaram valores negativos que variaram entre -0,13 a -0,93. Observa-se que quando este valor é negativo existe uma predominância de cargas negativas levando a uma maior absorção de cátions em relação aos ânions.

Sedimentos que apresentam um maior teor de matéria orgânica e valores negativos de ΔpH , propiciam uma maior retenção de metais. Desta forma, estas medidas tem grande contribuição na análise da mobilidade e disponibilidade de espécies inorgânicas nos sedimentos para os ecossistemas aquáticos (Silva *et al.*, 2018). Apesar de indicarem uma boa capacidade de adsorção de cargas negativas, os valores encontrados representam baixa capacidade de troca catiônica (CTC).

Tabela 5 - Determinação do pH das amostras em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹ e água deionizada.

Amostra	pH		
	H ₂ O	KCl	ΔpH
A	4,56	3,80	-0,76
B	5,37	4,68	-0,69
C	4,03	3,90	-0,13
D	5,28	4,48	-0,80
E	5,64	4,71	-0,93
F	5,19	4,67	-0,52
G	4,51	3,88	-0,63
H	4,54	4,07	-0,47
I	4,55	3,99	-0,56
J	4,54	3,88	-0,66

Fonte Autoria própria (2020)

* $\Delta\text{pH} = \text{pH KCl} - \text{pH H}_2\text{O}$

4.2 ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS

Para a avaliação do percentual de eficiência do procedimento de extração sequencial (BCR) é necessário conhecer a concentração total da amostra. Desta forma, foi estudado qual o melhor método de extração das espécies metálicas de interesse. Inicialmente foram comparados o procedimento EPA 3051A e o procedimento adotado por Mimura *et al.* (2016) a uma amostra coleta na represa de Chapéu D'Uvas (teste).

4.2.1. Mapeamento do banho ultrassônico

A utilização da aplicação da radiação ultrassônica nos procedimentos de extração baseia-se na capacidade das ondas mecânicas (ultrassônicas), em se propagarem em meios materiais, favorecendo a interação do solvente para a remoção do soluto (SAD, 2013; KRUG, 2010). Geralmente, a frequência das ondas ultrassônicas aplicadas para o tratamento de amostras compreende a faixa entre 20 a 100 KHz. Ao transpor um meio líquido, a ação da compressão e rarefação das ondas promovem a formação de bolhas de cavitação. Durante este processo, o diâmetro da bolha é modificado até que esta chegue ao seu tamanho crítico e se rompa, o que gera gradientes de temperatura que podem chegar a cerca de 5000 °C na fase gasosa e 1600 °C na interface com o líquido. Além da formação de pressões instantâneas de até 1000 atm, localizadas na interface bolha-solvente, durante o colapso.

Os banhos ultrassônicos utilizados em procedimentos sonoquímicos são equipados com transdutores piezelétricos com intensidades de 1 a 2 Wcm⁻². Porém, o monitoramento da intensidade ultrassônica em um ponto específico da solução é um processo trabalhoso. Como alternativa, pode-se realizar um procedimento utilizando-se uma folha de alumínio imersa em uma solução de água e detergente por alguns segundos. Se o banho estiver propício à utilização em processos químicos, a folha deverá ser perfurada devido a ação da sonicação. Verifica-se que a região caracterizada pela presença do maior número de perfurações compreende a região onde está localizada a maior intensidade ultrassônica, e conseqüentemente ao local onde os frascos deverão ser alocados (MASON; LORIMER, 2002). Assim, procedeu-se o teste para verificar qual a melhor posição para que os tubos fossem alocados no ultrassom, como mostrado na Figura 8.

De acordo com os resultados obtidos é possível observar que a intensidade das ondas não se distribui uniformemente na cuba, limitando assim, a utilização do banho de ultrassom para um número maior de amostras. Uma vez definida a melhor posição para as extrações, está foi mantida para os demais experimentos.

Figura 8 - Aspecto da folha de papel alumínio durante o teste da eficiência do banho ultrassônico.



Fonte: autoria própria (2020)

(a) Aspecto da folha de papel alumínio antes da ação das ondas ultrassônicas

(b) Aspecto da folha de papel alumínio depois da ação das ondas ultrassônicas

(c)

4.2.2 Extração assistida por ultrassom

O primeiro procedimento utilizado neste estudo foi realizado empregando-se a radiação ultrassônica (US) para o preparo de amostra. As concentrações dos analitos obtidas por F AAS foram iguais a 39 ± 5 ; 61 ± 10 e 90 ± 15 mg Kg⁻¹ para Cu, Ni e Zn respectivamente. Para avaliar a exatidão do método foram realizados estudos de adição e recuperação (Tabela 6). Os valores das recuperações variaram entre 88 a 103%, demonstrando assim que o método aplicado teve exatidão satisfatória.

A precisão foi avaliada pelos valores de desvio padrão relativo (RSD). Os valores encontrados foram iguais a 5,1; 6,6 e 6,7 % para Cu, Ni e Zn respectivamente, mantendo-se assim abaixo de 10%, e caracterizando uma precisão satisfatória (INMETRO, 2016; ANVISA, 2017).

Tabela 6 - Resultados obtidos para a recuperação dos analitos após ensaios de adição e recuperação para a extração assistida por ultrassom (média \pm SD, com n = 2)

Elementos	Recuperação (%)	
	^a Nível 1	^b Nível 2
Cu	95,2 \pm 0,1	90,2 \pm 0,1
Ni	104,8 \pm 0,9	88,1 \pm 0,3
Zn	100 \pm 2	103,2 \pm 0,7

Fonte: Autoria própria (2020)

^aNível 1: 0,5 mg L⁻¹ para Cu, Ni e Zn.

^bNível 2: 1,5 mg L⁻¹ para Cu, Ni e Zn.

4.2.3 Método EPA 3051A

Durante a realização deste trabalho o digestor de amostras por radiação por micro-ondas apresentou problemas técnicos, inviabilizando a continuidade de uso. Além disso, houve a necessidade de substituímos a amostra teste por outra amostra (IGR), uma vez que, dispunha-se de pouca quantidade, que talvez não fosse suficiente para desenvolvermos todo o estudo. Desta forma repetiu-se o procedimento de extração US, para a nova amostra e este foi comparado ainda com o método de digestão em chapa de aquecimento EPA 3050B, onde foi empregada uma etapa envolvendo a adição de ácido fluorídrico (HF).

Utilizando-se o digestor de amostras por radiação micro-ondas, método EPA 3051A, encontraram-se as seguintes concentrações para os analitos determinadas por F AAS: $37,5 \pm 0,7$; 71 ± 11 ; 90 ± 15 mg Kg⁻¹ para Cu, Ni e Zn, respectivamente. Como no item anterior,

verificou-se através dos valores de RSD que a precisão foi satisfatória, uma vez que os valores encontrados foram 8,0; 6,5 e 6,7 % para Cu, Ni e Zn, respectivamente, mantendo-se abaixo de 10%.

Em relação a exatidão, também foram realizados estudos de adição e recuperação, onde obtiveram-se valores de recuperações variando entre 59,9 a 121,4%, Tabela 7. Observa-se que alguns valores encontrados estão abaixo dos valores sugeridos para os analitos na faixa de concentração estudada (SILVA *et al.*, 2018; BRITO, 2001).

Tabela 7 - Resultado obtidos para a recuperação dos analitos após ensaios de adição e recuperação empregando-se o método EPA 3051A. (média \pm SD, com n = 2)

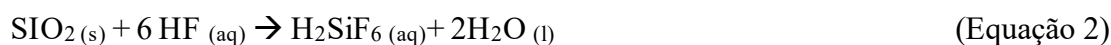
Elementos	Recuperação (%)	
	^a Nível 1	^b Nível 2
Cu	73 \pm 2	82 \pm 2
Ni	121 \pm 4	103,8 \pm 0,2
Zn	60 \pm 1	80 \pm 1

Fonte: Autoria própria (2020)

^aNível 1: 0,5 mgL⁻¹ para Cu, Ni e Zn.

^bNível 2: 1,5 mgL⁻¹ para Cu, Ni e Zn.

Comparando-se os valores de recuperação obtidos nos estudos de adição e recuperação destes dois métodos (Tabelas 6 e 7), observa-se que o método US apresentou melhores valores, dando indícios de que os analitos estudados estão ligados preferencialmente à fase cristalina, uma vez que, o método US faz uso de ácido fluorídrico, possibilitando a dissolução de silicatos, conforme a equação a seguir (VIEIRA *et al.*, 2005):



Quanto a precisão, ambos apresentaram valores de desvio padrão relativos menores que 10%, estando satisfatórios de acordo com os valores reportados na literatura (INMETRO, 2016; ANVISA, 2017).

4.2.4 Método EPA 3050B modificado

O procedimento EPA 3050 B modificado foi realizado utilizando-se 5 mL de HF (CP-5) para total dissolução da amostra, porém algumas horas depois, quando a amostra tinha sido diluída e seu volume ajustado para 25 mL, observou-se a presença de resíduos no fundo do

frasco, indicando que a digestão não foi completa. Desta forma, repetiu-se o procedimento utilizando-se 15 mL de HF (CP-15), onde obteve-se a completa dissolução da amostra. Os dois procedimentos foram analisados e seus valores comparados com a literatura (MIMURA *et al.*, 2016) como apresentado a seguir na Tabela 8.

Ao realizar-se o procedimento CP-15 foram obtidas as seguintes concentrações para os analitos estudados: 434 ± 24 ; 104 ± 1 e 7028 ± 615 mg kg⁻¹; para Cu, Ni e Zn, respectivamente. Comparando com os valores obtidos por Mimura *et al.*, (2016) no estudo desta amostra, observa-se que as porcentagens de extração para Cu e Zn foram de 85 e 108%, respectivamente. Não se possuía valores de referência para calcularmos a porcentagem de extração de Ni nesta amostra.

Realizando-se o procedimento CP-15, onde obteve-se total dissolução da amostra, obtiveram-se 399 ± 31 e 6872 ± 552 mg kg⁻¹ para Cu e Zn respectivamente; sendo a porcentagem de extração para Cu e Zn de 78 e 105% respectivamente. Logo, observa-se que as extrações apresentaram eficiência adequadas para os analitos estudados.

4.2.5 Estudo comparativo entre os métodos para determinação do teor total

Visando-se escolher qual dos métodos seria utilizado para o preparo das amostras, realizou-se então testes estatísticos a fim de avaliar se existiam diferenças significativas entre os resultados obtidos, Tabela 8. Desta forma, comparou-se a extração empregando radiação ultrassônica (US) com os valores obtidos empregando-se a digestão em chapa de aquecimento (CP-5 e CP-15).

Tabela 8 - Concentração dos analitos na amostra de sedimento (IGR), utilizando-se F AAS.
(Concentração $\pm \mu$)

Elemento	Concentração mg kg ⁻¹			
	*US	CP-5	CP-15	Mimura et al.,2016
Cu	428 ± 99	434 ± 24	399 ± 31	511 ± 89
Cr	117 ± 5	---	---	$118 \pm 2,0$
Zn	5789 ± 620	7028 ± 615	6872 ± 552	6517 ± 21

Fonte Autoria própria (2020)

μ : intervalo de confiança a 95% de confiabilidade para n=3 medidas.

*US: extração assistida por ultrassom

CP-5: método modificado utilizando 5 mL de HF

CP-15: método modificado utilizando 15 mL de HF

Realizou-se o teste t de *Student* para avaliar se os valores encontrados neste trabalho não diferiam significativamente dos valores reportados na literatura para esta amostra. Observou-se então que para um intervalo de confiança de 98%, os valores obtidos nas concentrações de Zn na amostra não diferiam significativamente, uma vez que, os valores estatísticos calculados (5,3; 3,6 e 3,0) para as extrações utilizando-se os métodos US, CP-5 e CP-15 respectivamente, mantiveram-se abaixo do valor de t tabelado (6,96).

Ao se analisar os valores de concentração obtidos para o analito Cu, verificou-se que apenas o valor obtido utilizando-se a extração US não diferem estatisticamente do valor de referência a 98% de confiança, apresentando um valor t calculado igual a 5,9. Ao realizar-se a comparação dos valores obtidos através dos métodos CP-5 e CP-15 foram encontrados valores de t calculados iguais a 21,8 e 25,5 respectivamente para os métodos estudados, indicando a existência de diferenças significativas entre estes métodos em relação ao utilizado como referência

Comparando-se o valor da concentração de Cr obtida utilizando-se a extração US, verificou-se que o valor encontrado não apresentou diferenças significativas em relação ao valor utilizado como referência, uma vez que, o valor estatístico calculado 1,7 é inferior ao valor de t crítico em um intervalo de confiança igual a 95%.

Além disso, aplicou-se a extração assistida por ultrassom a uma amostra de material certificado, *Buffalo River Sediment* (NIST 8704), Tabela 9, a fim de se avaliar a exatidão do método. Os valores obtidos foram comparados através do teste estatístico t de *Student* a 95% de confiança, onde observou-se, pelos valores estatísticos calculados, que não existem diferenças significativas para as concentrações de Ni e Zn obtidas. As porcentagens de extração obtidas em relação aos valores utilizados como referência foram iguais à 110 e 97% para estes analitos respectivamente. O material de referência analisado não possui valores certificados para Cu, porém, comparando-se os resultados obtidos na determinação deste analito em outro trabalho utilizando-se esta amostra, observa-se que o valor encontrado não apresentou diferenças significativas ao valor teórico utilizando-se um intervalo de confiança igual a 95%, apresentando 110% de extração. Ao analisar-se os valores encontrados de Cr, observa-se uma baixa recuperação comparado ao valor reportado pelo fabricante do material certificado, 76% de extração. Fato este que pode ser atribuído as diferenças nas características da amostra certificada e da utilizada para otimizar o procedimento de extração (MIMURA, 2013).

Tabela 9 - Concentração dos analitos em mg Kg⁻¹ presentes na amostra de CRM, *Buffalo River Sediment*.

Elemento	Concentração (mg kg ⁻¹)		
	Método US	Mimura <i>et al.</i> (2016)	CRM
Cu	84 ± 16	80 ± 5	*NC
Cr	93 ± 1	113 ± 2	122 ± 4
Ni	47 ± 2	--	43 ± 4
Zn	396 ± 5	382 ± 16	408 ± 15

Fonte Autoria própria (2020)

*NC: não certificado

Com base nos valores encontrados, optou-se por fazer a extração total dos analitos utilizando-se o método US. Tal procedimento possibilita maior frequência analítica, além de menores chances de

contaminação, uma vez que, possibilita adições sucessivas de reagentes, além de utilização de frascos fechados durante o procedimento (KRUG, 2010; MASON; LORIMER, 2002; PEREIRA, 2010; SAD, 2013). Ademais, a digestão em chapa de aquecimento mostrou-se um procedimento moroso, requerendo mais de 5 horas de digestão, além de necessitar de um volume maior de HF, que apesar de ser um eficaz complexante, é um ácido perigoso e bastante corrosivo, necessitando de cuidados em sua manipulação (VIEIRA *et al.*, 2005).

4.3 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR

Foi realizado o procedimento de extração sequencial (SE) conforme o protocolo BCR descrito para as três primeiras etapas. A extração da etapa residual foi realizada empregando-se radiação ultrassônica (US). A avaliação da exatidão da SE foi realizada através da seguinte equação (Equação 3):

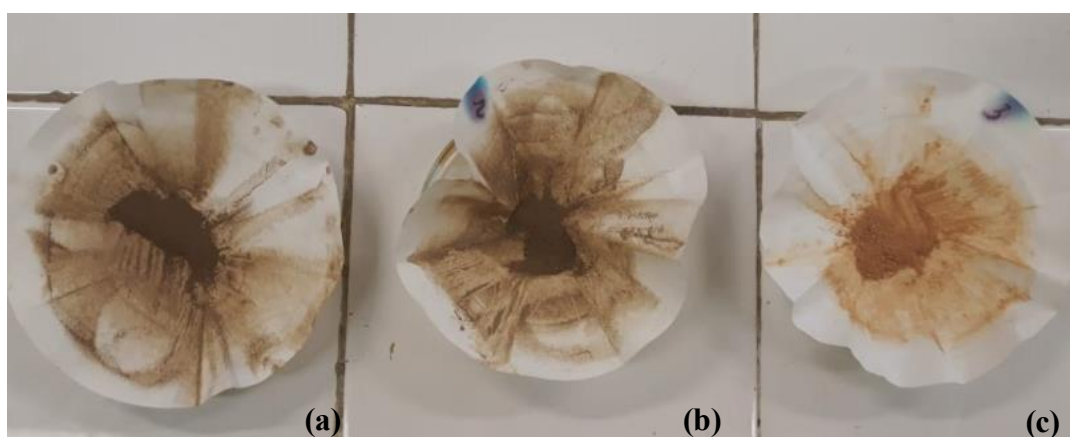
$$\% \text{ Recuperação} = \frac{[F_1 + F_2 + F_3 + F_{r \text{ residual}}] * 100}{C_{total}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde os índices 1, 2 e 3 correspondem às frações trocável, redutível e oxidável, respectivamente, e C_{total} corresponde à concentração total obtida por US.

Na Figura 9 estão representados os extratos obtidos após cada uma das extrações, onde é possível observar que o aspecto da amostra vai se modificando ao longo do processo de extração.

Os extratos obtidos após cada uma das extrações foram separados para realização de estudos por Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e difração de Raios-X (DRX), o que possibilitaria compreender melhor a composição da amostra, e verificar se de fato a extração estava sendo eficiente para cada uma das fases, através da verificação de mudanças na composição mineralógica em cada uma das fases da extração (SILVA *et al.*, 2018). No entanto, devido a problemas instrumentais com os equipamentos acima citados estes dados não puderam ser obtidos.

Figura 9: Amostras de sedimento após cada etapa de extração sequencial.



Fonte: autoria própria (2020)

(a) Fração trocável, (b) fração redutível, (c) Fração oxidável.

Encontra-se na Tabela 10 as concentrações obtidas após cada etapa de extração, bem como os valores de porcentagens de recuperação em relação a concentração total dos analitos na amostra, calculados de acordo com a Equação 3.

Tabela 10 - Concentração dos metais após o procedimento de extração sequencial BCR, obtida por FAAS. (Concentração $\pm \mu$)

Frações	Elementos							
	Cu		Cr		Ni		Zn	
	C/ mg kg ⁻¹	%	C/ mg kg ⁻¹	%	C/ mg kg ⁻¹	%	C/ mg kg ⁻¹	%
Total	428 ± 99	--	117 ± 5	--	104 ± 1,0	--	5789 ± 621	--
Trocável	119 ± 4	28	2,1 ± 0,1	2	<LD	--	3246 ± 117	56
Redutível	42,4 ± 0,9	10	4 ± 1	3	<LD	--	497 ± 12	9
Oxidável	129 ± 8	30	13 ± 2	11	<LD	--	473 ± 6	8
Residual	64 ± 4	15	82 ± 2	70	100,1 ± 0,1	96	1176 ± 42	20
*Total	355 ± 9	83	100 ± 2	86	100,1 ± 0,1	96	5392 ± 125	93

Fonte Autoria própria (2020)

μ : intervalo de confiança a 95% de confiabilidade para n=3 medidas.

Valores obtidos para 0,5 g da amostra IGR.

A primeira fração corresponde aos elementos mais suscetíveis a alterações do pH, uma vez que, estes elementos estão associados a fração ligada aos carbonatos, que tem seu equilíbrio químico afetado por alterações no potencial hidrogeniônico do meio. Logo, esta fração apresenta as espécies que possuem maior potencial de mobilização para o ambiente. Observou-se nesta etapa uma porcentagem de extração igual a 2, 28 e 56 % para Cr, Cu e Zn, respectivamente. Altos índices de porcentagem de extração de elementos na fração trocável indicam um alto risco ao meio aquático, estando estes elementos suscetíveis a entrarem na cadeia alimentar (NEMATE *et. al.*, 2011; WANG *et. al.*, 2010). Assim, a área onde esta amostra foi coletada apresenta um potencial para estudos futuros de SE, principalmente no que tange aos estudos da mobilidade de Cu e Zn, visto que, estes elementos apresentaram concentrações elevadas na fração trocável, que corresponde a porção do sedimento que apresenta maior mobilidade, sendo suscetível de ser liberada no ambiente.

Na segunda fração encontram-se as substâncias ligadas aos óxidos de Fe e Mn. Para a amostra estudada observou-se que as porcentagens de extração para Cr, Zn e Cu foram 3, 9 e 10 % respectivamente, indicando que nesta fração estes elementos não estão muito suscetíveis a mudanças nas condições redox do meio. O estudo desta fração é muito importante uma vez que estes óxidos tendem a adsorver elementos potencialmente tóxicos ao meio ambiente, como por exemplo Cd, Ni, Pb, Cr, dentre outros (RAO; SAHUQUILLO e SANCHES, 2008).

Na terceira etapa, que corresponde aos elementos presos a matéria orgânica, verificou-se que as porcentagens de extração foram 8, 11 e 30 % para Zn, Cr e Cu, consecutivamente. Apesar dos elementos presos a esta fração não serem disponibilizados facilmente ao ambiente, é interessante saber sua concentração, uma vez que, nos possibilita estimar o tempo de retenção destas espécies no ambiente de acordo com a classificação de Hakanson (BELO, QUINAIÁ, PLETSCHE *et al.*, 2010), Tabela 11.

Tabela 11 - Fatores de contaminação de Hakanson

*FC	Classificação de Hakanson
$FC < 1$	Baixo
$1 \leq FC < 3$	Moderado
$3 \leq FC < 6$	Considerável
--	Alto
$FC \geq 6$	Muito alto

Fonte: (RAO; SAHUQUILLO; LOPEZ SANCHES, 2008).

* FC: fator de contaminação

Desta forma, os elementos presentes na fração oxidável encontram-se na classificação entre 1 a 3, que indicam um grau de contaminação moderado. Os metais ligados a matéria orgânica estão associados através de complexação ou bioacumulação, podendo ser disponibilizados ao ambiente através de processos de degradação causados por alterações nas condições oxidantes. A mobilidade dos elementos presentes nesta fração é pequena, pois encontram-se associados aos ácidos húmicos que liberam estas espécies de maneira lenta (RAO; SAHUQUILLO; LOPEZ SANCHES, 2008).

Não foram possíveis as determinações de Ni nas três primeiras frações do procedimento de SE, sendo determinada somente a concentração deste elemento na fração residual, onde verificou-se que este elemento está associado a fração cristalina da amostra ligado aos silicatos, uma vez que obtivemos uma porcentagem de 96 % de extração deste elemento na fração residual. Além disso, observou-se que a maior parte do teor de Cr encontrado na amostra também está associado a silicatos, 70% do valor total encontrado. Quanto aos demais elementos presentes nesta fração verificou-se que apenas 15 e 20% do teor total de Cu e Zn encontram-se associados a fase cristalina. Segundo Bevilacqua *et al.*, (2009), a fração residual não apresenta grande importância em relação aos processos digenéticos recentes, por se tratarem de formações litogênicas, sendo, portanto, ditas como inertes. O estudo desta fração auxilia na interpretação dos resultados de SE. Baixos valores encontrados nesta fração são indícios de fontes de poluição alóctones.

Quanto a exatidão da extração sequencial, calculada através da Equação 3, observa-se que os valores variaram entre 83 e 93 % de recuperação, estando condizentes com os valores encontrados na literatura (STANISIC, 2012). As pequenas perdas no processo podem ser atribuídas ao fato de que o procedimento de SE é moroso e requer várias etapas que envolvem a transferência de amostra, lavagem do extrato e adição de novos reagentes, o que deve ser realizado de forma cuidadosa a fim de se evitar contaminações ou perdas de analitos, o que reflete em menores valores de porcentagem de recuperação (BACON; DAVIDSON, 2008).

4.4 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL ASSISTIDA POR ULTRASSOM

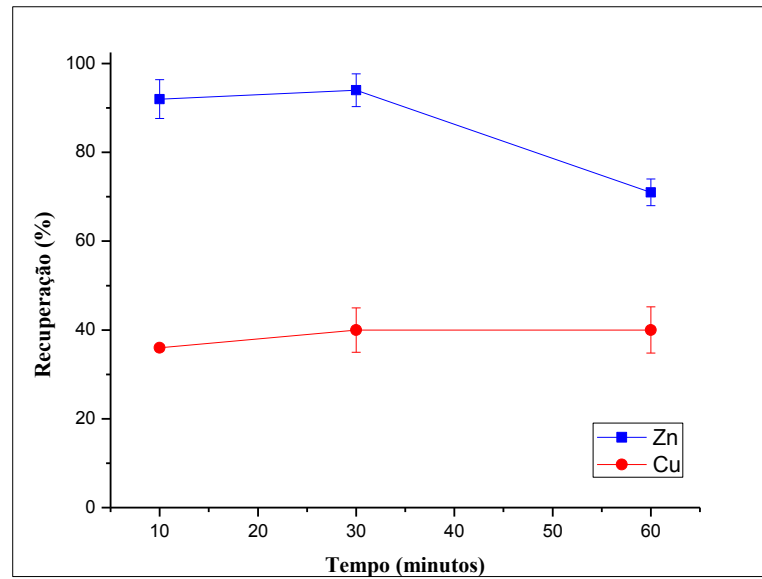
Para o desenvolvimento do procedimento de USE, otimizaram-se as condições de tempo e temperatura. Para tal, foram realizadas extrações simples, onde foi avaliada qual a melhor condição para a extração dos analitos. Os tempos utilizados para a extração (10, 30 e 60 minutos), e as temperaturas (30, 55 e 80°C), foram escolhidos a partir de trabalhos realizados na literatura que empregam extrações sequenciais alternativas (PEREZ *et al.*, 2001;

CANEPARI *et al.*, 2005). Os testes foram realizados utilizando-se a amostra de sedimento IGR para os analitos Cu e Zn, uma vez que, as concentrações de Ni apresentaram-se abaixo do limite de detecção nas primeiras frações, e no momento das otimizações não foi possível realizar as determinações das concentrações de Cr nas frações obtidas, devido a problemas instrumentais no F AAS.

Observam-se pelos Gráficos 3 e 4, que a temperatura ambiente foi eficiente para extração de Zn nas duas primeiras frações, uma vez que, as porcentagens de recuperação obtidas foram superiores a 90%. Quanto as extrações de Cu, observa-se pelos gráficos de 3 a 5, que apenas a segunda fração apresentou porcentagens de recuperações favoráveis sem a utilização de aquecimento. Filgueiras; Lavilla; Bendicho, (2004) em seus estudos, associaram as baixas extrações deste elemento ao processo de readsorção na fração residual. Os autores observaram que este processo pode ser favorecido pelo uso da alta potência das ondas ultrassônicas. Segundo os pesquisadores, o aumento do tempo de extração deveria favorecer o processo de extração, porém, o contrário foi observado. A solução encontrada pelos autores foi a diminuição da potência, o que possibilitou aos mesmos recuperações satisfatórias do analito. Neste estudo não foi possível obter resultados semelhantes, uma vez que, o equipamento utilizado apresenta potência fixa.

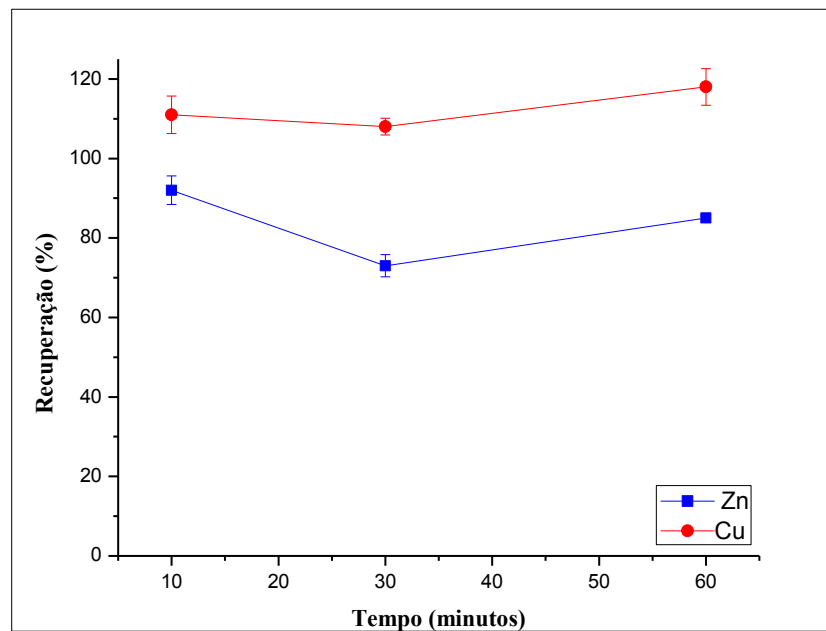
Analisando-se o Gráfico 5, observa-se que nenhum dos analitos estudados apresentou boa recuperação para a fração oxidável a temperatura ambiente e nem com o aumento da temperatura. De acordo com Filgueiras; Lavilla; Bendicho, (2004); esta fração é a mais crítica, uma vez que após o uso do peróxido de hidrogênio as espécies metálicas podem ser adsorvidas na fração residual e não serem disponibilizadas após ação do acetato de amônio. Outro fator que dificulta a liberação destas espécies é o alto teor de matéria orgânica, não sendo suficiente a quantidade de agente oxidante, ou ainda os metais não lixiviados podem estar fortemente ligados aos sulfetos.

Gráfico 3 - Influência do tempo nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração trocável, F1.



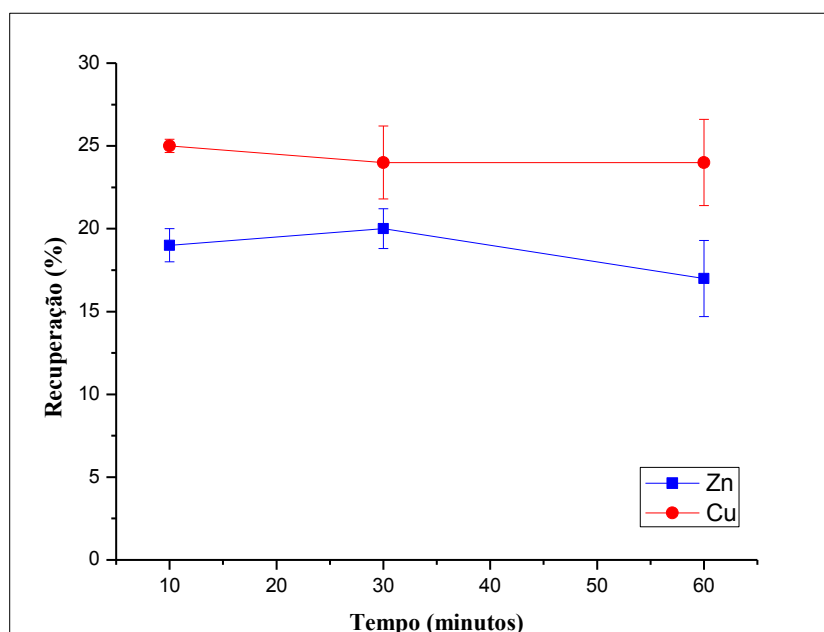
Fonte Autoria própria (2020)

Gráfico 4 - Influência do tempo nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração redutível, F2.



Fonte Autoria própria (2020)

Gráfico 5 - Influência do tempo nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração oxidável.



Fonte Autoria própria (2020)

De modo geral, observou-se que para os analitos, o estudo do tempo não apresentou grande influência nos valores de porcentagem de extração obtidos. Desta forma, fixou-se o tempo em 10 minutos para a realização dos estudos de influência da temperatura, (Gráficos 6 a 7), na extração dos analitos.

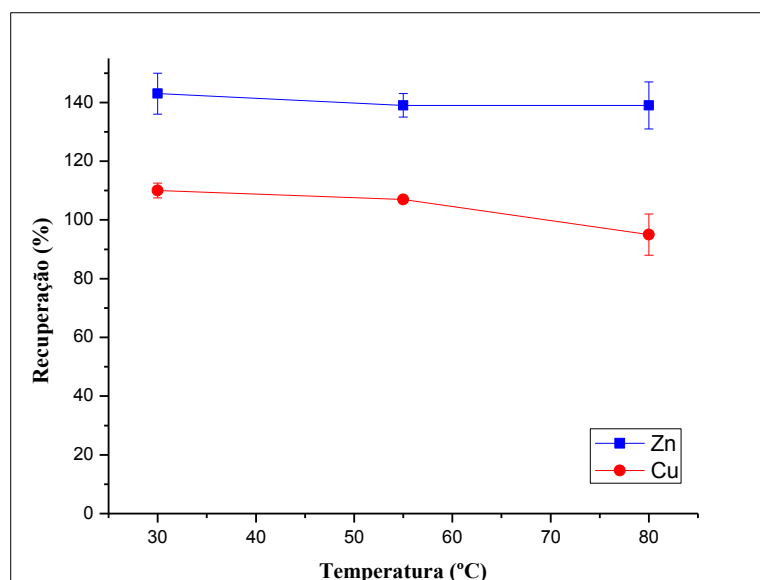
Fixando-se o tempo em 10 minutos, realizou-se os procedimentos para otimização da melhor temperatura de extração. Analisando-se os Gráficos, 6 a 8 verifica-se que a temperatura exerce influência na extração de Zn, uma vez que, foram obtidas porcentagens de extração superiores a 100 % na primeira fração. Segundo reportado por Filgueiras *et al.* (2000), a temperatura exerce grande influência nos processos de extração utilizando-se radiação ultrassônica. De acordo com o autor, durante a sonicação o aumento no número de núcleos de cavitação acústica no sistema sólido-líquido é favorecido, aumentando assim a eficiência da extração.

Observando-se os Gráficos 6 e 7, referentes a primeira e segunda frações, verifica-se que os valores sobressalentes obtidos na fração trocável, refere-se à dissolução de Zn presente na fração redutível, possivelmente lixiviada pela ação da temperatura. Deste modo, a extração deste analito deve ser realizada a temperatura ambiente nas duas primeiras etapas do procedimento. Quanto a extração de Zn na fração oxidável (Gráfico 8), verificou-se que a

temperatura favoreceu a extração deste analito, indicando que somente a ação das ondas ultrassônicas não foi suficiente para que este analito fosse extraído da matéria orgânica.

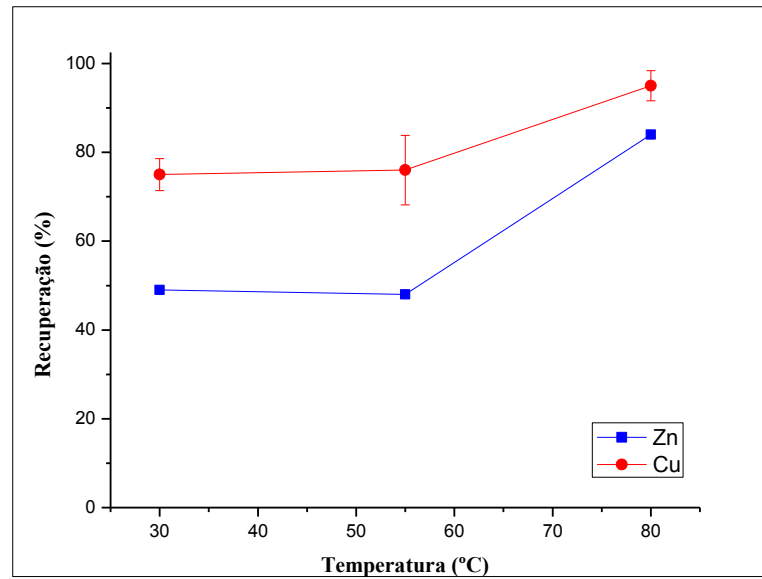
Analisando-se o Gráfico 6, observa-se que a temperatura exerceu influência na extração de Cu na fração trocável, obtendo-se porcentagens de recuperação em torno de 100%. Em relação a fração redutível, Gráfico 8, observa-se que de modo geral a temperatura não interferiu significativamente em relação aos valores encontrados nos ensaios realizados à temperatura ambiente. No que se refere à fração oxidável não foi encontrada uma condição satisfatória para a extração deste analito.

Gráfico 6 - Influência da temperatura nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração trocável, F1.



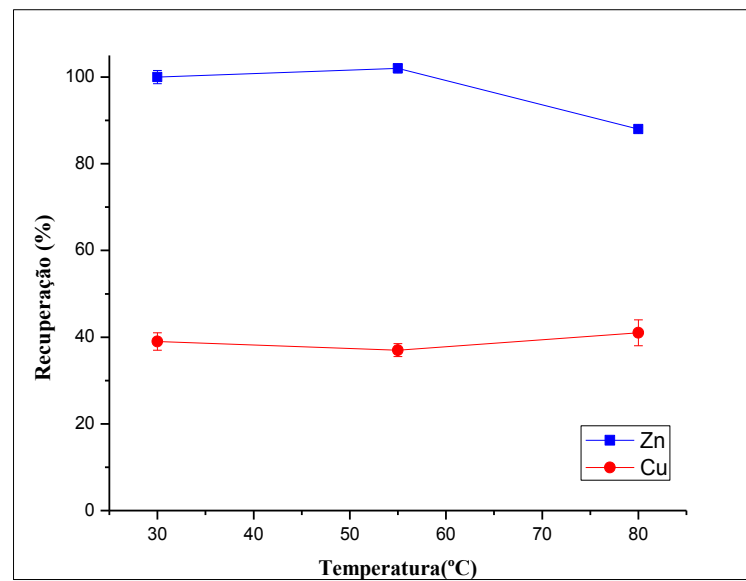
Fonte Autoria própria (2020)

Gráfico 7 - Influência da temperatura nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração redutível, F2.



Fonte Autoria própria (2020)

Gráfico 8 - Influência da temperatura nas porcentagens de recuperação dos analitos presentes a fração oxidável, F3.



Fonte Autoria própria (2020)

Durante os estudos de otimização não foi possível chegar a uma condição que fosse satisfatória para a extração dos dois os analitos ao mesmo tempo, devido à falta de tempo hábil para se encontrar uma condição de contorno, decidiu-se aplicar nas etapas seguintes a metodologia de extração sequencial BCR as amostras de sedimento coletadas na barragem de Chapéu D'Uvas.

4.5 EFEITO DOS REAGENTES SOBRE O SINAL ANALÍTICO DO AAS

Na espectrometria de absorção atômica com por chama (F AAS), um dos fatores essenciais para o sucesso da análise é a formação e o transporte do aerossol da amostra, que pode ser influenciado pelas propriedades físico-químicas, tais como, viscosidade, pressão de vapor da solução de análise (WELZ, 1999; RESENDE, 2007). Desta forma, construíram-se curvas de calibração externa nos diferentes meios a fim de verificar a influência dos reagentes sobre o sinal analítico. As curvas foram preparadas em triplicatas autênticas e os pressupostos necessários para sua utilização foram checados.

Através do teste de Shapiro-Wilk (Tabela 12) verificou-se se os resíduos obtidos pelo modelo de regressão seguiam uma distribuição normal. Sendo assim, constatou-se que os valores de W calculado (W_{calc}) foram superiores aos valores de referência de W tabelados (W_{tab}) a 95% de confiança, aceitando-se dessa forma a hipótese de normalidade dos resíduos; partindo-se então para verificação da homocedasticidade, onde constatou-se que as absorbâncias obtidas pelos pontos da curva eram homocedásticas, uma vez que, os valores de C calculados (C_{calc}) obtidos através do teste de *Cochran* foram inferiores aos valores tabelados também a 95% de confiança. Por fim, para verificar a ausência de falta de ajuste e a significância do modelo de regressão utilizou-se a análise de variância (ANOVA), onde não foi percebido falta de ajuste, uma vez que, no intervalo de confiança de 95% os valores de F calculados (F_{calc}) mantiveram-se abaixo dos valores de referência (F_{tab}). Para a verificação da significância do modelo, observou-se o contrário, comprovando assim que a regressão linear utilizada era satisfatória (INMETRO, 2016; ANVISA, 2017; MIMURA *et al.*, 2016).

Os parâmetros estatísticos para Cr não foram obtidos porque as determinações deste elemento foram realizadas em parceria pela Nexa Resources, visto que o aparelho usado anteriormente na validação das outras curvas apresentou problemas instrumentais. Além disso, não foi possível pela Nexa a análise da curva em triplicata para verificação dos pressupostos sugeridos pelos protocolos de validação. Futuramente, as curvas para este elemento serão comparadas e os resultados corrigidos se necessário para fins de publicação.

Tabela 12 - Testes de Shapiro-Wilk, Cochran e Análise de Variância a 95% de confiança para as curvas analíticas (n = 3).

Elementos	Extratores	Parâmetros Estatísticos						
		W _{calc}	*C _{calc}	Falta de ajuste F _{calc}	Significância do modelo F _{calc}	Inclinação	Intercepto	R
Cu	HNO ₃	1,059	0,3085	0,001	6243	0,0924	0,0004	0,9999
	CH ₃ COOH	1,220	0,2532	0,006	6788	0,0842	0,0020	0,9997
	NH ₂ OH.HCl	1,220	0,3580	0,004	4326	0,0892	0,0041	0,9999
	NH ₄ OAc	1,221	0,2860	0,048	1366	0,0855	0,0050	0,9998
Ni	HNO ₃	1,179	0,2145	0,019	915,2	0,0716	0,0076	0,9992
	CH ₃ COOH	0,975	0,2600	0,110	226,3	0,0638	0,0082	0,9991
	NH ₂ OH.HCl	0,985	0,3363	0,007	443,1	0,0695	0,0098	0,9992
	CH ₃ COONH ₄	1,120	0,2735	0,071	441,7	0,0621	0,0136	0,9995
Zn	HNO ₃	1,034	0,1941	1,950	1988	0,3182	0,0062	0,9984
	CH ₃ COOH	1,229	0,3156	0,018	4355	0,3071	0,0067	0,9987
	NH ₂ OH.HCl	1,729	0,5068	0,039	2026	0,3166	-0,0034	0,9987
	NH ₄ OAc	1,017	0,3144	0,014	4237	0,2909	0,0233	0,9986

Fonte Autoria própria (2020)

W_{tab} = 0,8042; C_{tab} = 0,684; F (falta de ajuste) _{tab} = 2,96 (GL1 = 5, GL2 = 14); F (significância do modelo) _{tab} = 4,38 (GL1 = 1, GL2 = 19)

*C_{calc} = 0,7271

Devido a semelhança entre as curvas de calibração (Figuras 10 a 12), preparadas em meio ácido, e as curvas de calibração preparadas nos meios dos extratores e objetivando-se diminuir o tempo de análise foram realizados testes estatísticos, a fim de compará-las. Desta forma, aplicou-se um teste F para comparação de variâncias a um nível de confiança de 95% para avaliar se os coeficientes angulares das curvas não diferiam significativamente.

Verificado que as variâncias não diferiam (Tabela 13), aplicou-se então um teste *t* - pareado com variância agrupada a 98 % de confiança. Como pode-se observar os valores de F_{calc} e t_{calc} ficaram abaixo dos valores de referência para a maioria dos elementos investigados, exceto para o Zn cujo valor de t_{calc} ficou acima do valor de t_{tab} (5,14). Desta forma, comparando-se os coeficientes angulares verificou-se a não existente de diferenças significativas entre as curvas preparadas nos meios reacionais dos extratores utilizados no procedimento de extração sequencial em relação as curvas preparadas em meio de ácido nítrico; com exceção da curva utilizada para determinação de Zn em meio de acetato de amônio. Assim, para os experimentos seguintes os analitos foram determinados utilizando-se a curva em meio ácido.

Tabela 13 - Valores estatísticos obtidos para comparação das variâncias e comparação dos coeficientes angulares das curvas.

Elementos	Extratores					
	Ac. Acético		Hidroxilamina		Acetato de Amônio	
	F _{calc}	t _{calc}	F _{calc}	t _{calc}	F _{calc}	t _{calc}
Cu	5,06	0,99	4,06	2,02	3,47	2,74
Ni	0,35	1,43	0,39	0,16	0,49	2,38
Zn	1,67	1,88	6,52	2,74	8,12	5,14
^a Valores F _{tab} /t _{tab}	19,0	3,00	19,0	3,00	19,0	3,00

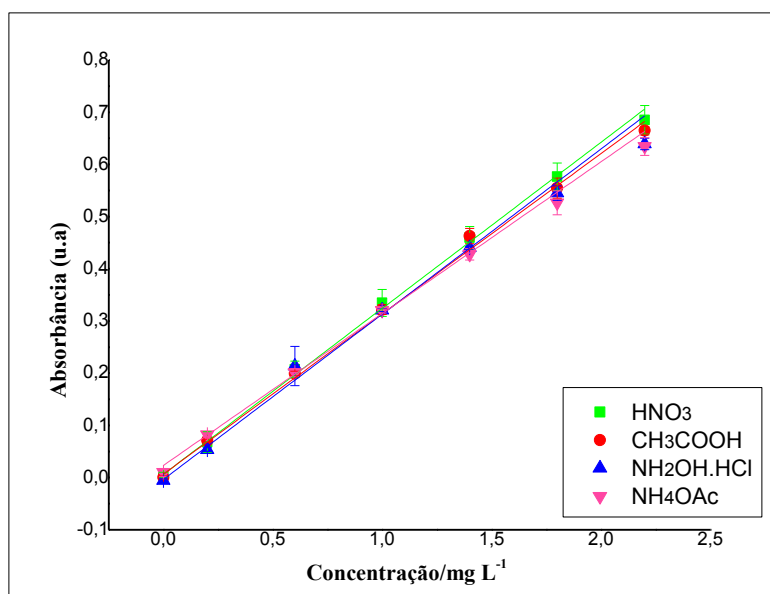
Fonte Autoria própria (2020)

= 3 a 98 % de confiança

*Com exceção do Zn, todos s coeficientes angulares foram equivalentes.

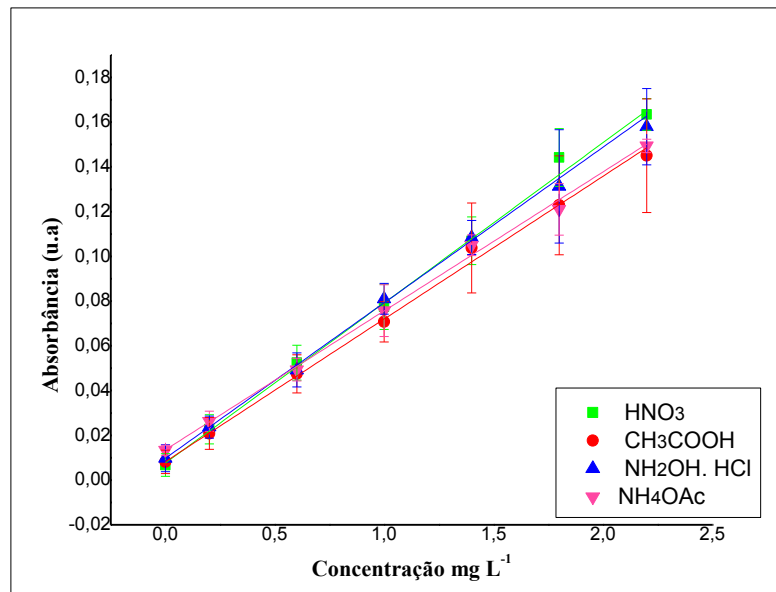
Nas Figuras (10 a 12), são mostradas as curvas analíticas para os analitos Cu, Ni e Zn, como exemplo da ausência de interferência provocada pelos reagentes. Pode-se observar que as curvas construídas nos diferentes meios não possuem diferenças significativas, apresentando praticamente o mesmo comportamento.

Figura 10 - Curvas analíticas utilizadas na determinação de Cu por F AAS, nos meios de ácido nítrico, cloridrato de hidroxilamina, ácido acético e acetato de amônio.



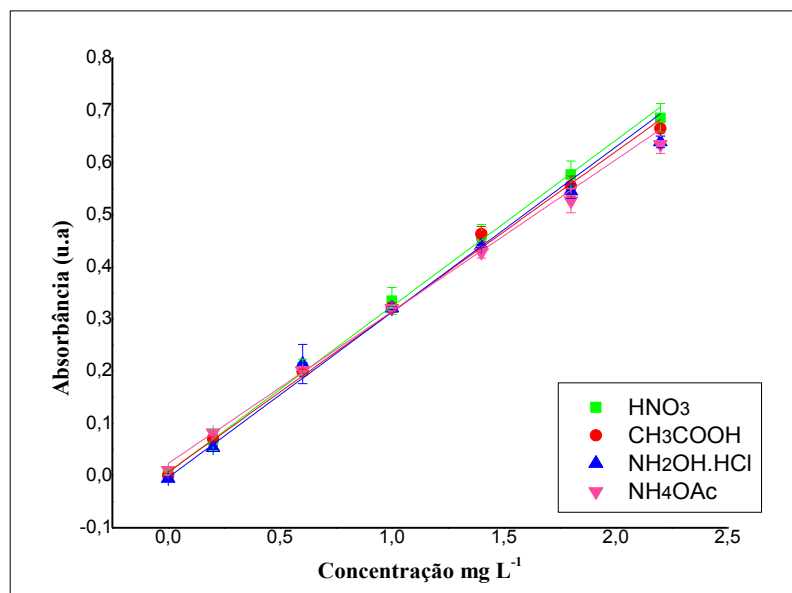
Fonte Autoria própria (2020)

Figura 11 - Curvas analíticas utilizadas na determinação de Ni por F AAS, nos meios de ácido nítrico, cloridrato de hidroxilamina, ácido acético e acetato de amônio.



Fonte Autoria própria (2020)

Figura 12 - Curvas analíticas utilizadas na determinação de Zn por F AAS, nos meios de ácido nítrico, cloridrato de hidroxilamina, ácido acético e acetato de amônio.



Fonte Autoria própria (2020)

4.6 FIGURAS DE MÉRITO

Verificado os pressupostos estatísticos para a utilização das curvas analíticas, calculou-se os limites de detecção (LD), ou seja, a menor concentração do analito diferenciada confiavelmente do ruído do equipamento. Obteve-se os limites de quantificação (LQ), que compreendem a menor concentração que pode ser determinada com aceitáveis recuperações e repetibilidades. (HARRIS, 2005). Os limites de detecção para os métodos de extração estão representados na Tabela 14. De acordo com os dados obtidos é possível observar que os valores variaram de 0,15 a 8,85 mg kg⁻¹ para os LD's e de 0,47 a 12,0 mg kg⁻¹ para os LQ's. Deste modo, os analitos puderam ser determinados com confiabilidade.

Penha (2007) avaliou os LD's e LQ's de diversos alitos presentes em amostras ambientais por F AAS através de leituras do branco e desvio dos coeficientes da curva. Foram verificados LD's variando entre (0,55 a 12,53); (3,24 a 29,41); (3,05 a 12,71) e (0,95 a 14,20) mg Kg⁻¹ para as determinações de Cu, Cr, Ni e Zn respectivamente; e valores de LQ's iguais a (1,85 a 37,61); (9,72 a 88,20); (10,17 a 38,14) e (2,85 a 42,59) mg Kg⁻¹ pra os analitos citados anteriormente. Observa-se assim que os elementos alvos deste estudo se encontraram dentro da faixa verificada pelo autor.

Tabela 14 - Limites de detecção e limites de quantificação expressos em mg kg⁻¹ para cada uma das frações analisadas e para o método de extração assistida por ultrassom (US).

Figuras de mérito		Extratores				
		Fração trocável	Fração redutível	Fração oxidável	US	
Cu	Método	LD	0,36	0,28	0,49	0,88
		LQ	1,09	0,84	1,48	2,67
	Instrumental	LD	1,00	0,15	0,60	0,46
		LQ	3,04	0,47	1,83	1,41
Ni	Método	LD	2,03	1,64	3,97	8,85
		LQ	6,15	4,98	12,0	26,8
	Instrumental	LD	1,52	1,79	2,07	2,35
		LQ	4,62	5,43	6,26	7,14
Zn	Método	LD	1,62	2,85	2,40	3,54
		LQ	4,91	8,64	7,27	10,75
	Instrumental	LD	0,97	0,65	1,74	0,93
		LQ	2,96	2,00	5,27	2,83

Fonte Autoria própria (2020)

*LD_{método} = 3,3xS_b/α onde S_b é o desvio de 10 leituras do branco do método e α o coeficiente angular.

*LQ_{método} = 10xS_b/α onde S_b é o desvio de 10 leituras do branco do método e α o coeficiente angular.

**LD_{instrumental} = 3,3x S_{br}/α, onde S_{br} é o erro do coeficiente linear e α o coeficiente angular.

**LQ_{instrumental} = 10 x S_{br}/α, onde S_{br} é o erro do coeficiente linear e α o coeficiente angular.

Os valores de LD's e LQ's referentes a análise de Cr não foram alocados na Tabela 14, pois devidos a problemas instrumentais não foi possível obter as curvas para determinação deste elemento para todos os extratores. Desta forma, realizou-se apenas o cálculo dos valores de LD e LQ instrumentais através dos erros relativos do coeficiente linear e angular da curva analítica construída em meio ácido ($y = 0,05821x + 0,005$; $R = 0,9993$) utilizada para determinação desse elemento. Deste modo, obtiveram-se valores de LD e LQ instrumentais iguais a 2,06 e 6,87 mg Kg⁻¹, respectivamente.

Para se avaliar a sensibilidade do F AAS frente às soluções aspiradas foram calculadas as concentrações características (C₀) para cada um dos elementos de interesse (Tabela 15). Comparando-se os valores obtidos com os valores informados pelo fabricante do equipamento e os valores da literatura (MIMURA *et al.*, 2016; MARTINS, 2018) foi possível verificar que os valores obtidos se encontram próximos aos valores de referências, as pequenas diferenças observadas podem estar relacionadas ao fato das medidas de referências terem sido obtidas com os padrões em meio aquoso.

Tabela 15 - Valores de concentração característica determinados por F AAS.

Elementos	Extratores (mg L ⁻¹)			US	Equipamento
	Fração trocável	Fração oxidável	Fração redutível		
Cu	0,050	0,050	0,050	0,050	0,033
Ni	0,060	0,070	0,060	0,070	0,050
Zn	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010

Fonte Autoria própria (2020)

As medidas de Cr não puderam ser comparadas

4.7 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CHAPÉU D'UVAS

Na Tabela 16 estão dispostos os valores das concentrações obtidas para as amostras de sedimento provenientes da represa de Chapéu D'Uvas determinadas por F AAS e expressas em mg kg⁻¹. Observa-se que as concentrações variaram entre (41 ± 4 a 58 ± 2); (68 ± 12 a 106 ± 8); (48 ± 1 a 115 ± 19) e (46 ± 1 a 98 ± 22) mg kg⁻¹ para Cu, Cr, Ni e Zn respectivamente.

Em seu trabalho Quadra *et al.*, (2019) determinou a concentração total de Cu e Zn presentes em amostras de sedimento da mesma região. Foram encontradas concentrações iguais a 12,55 e 99,9 mg Kg⁻¹, respectivamente, não sendo encontrados concentrações de Cr. Verifica-se que a concentração de Cu encontrada pelos autores foi menor do que a reportada neste

trabalho. Além disso, foi possível realizar as determinações de Cr. A concentração de Zn encontrada pelos pesquisadores manteve-se dentro da faixa obtida nestes estudos. Ao estudar sedimentos do Rio Paraibuna, localizado na cidade de Juiz de Fora, MG, Santos (2014) encontrou concentrações de Cu e Zn que variaram entre (4,95 a 40,20) e (39,35 a 344,27) mg Kg⁻¹. Comparando-se estes valores com as concentrações determinadas neste trabalho, observa-se que o valor informado pela autora está dentro da faixa de concentração aqui obtida. As maiores concentrações determinadas podem se dar pela utilização de HF, possibilitando a extração de espécies ligadas à fase cristalina.

Tabela 16 - Concentração total dos analitos presentes na amostra de sedimento determinadas por F AAS. (concentração mg kg⁻¹ ± μ)

Amostra	Elementos (mg kg ⁻¹)			
	Cu	Cr	Ni	Zn
A	41 ± 4	106 ± 8	116 ± 10	80 ± 3
B	46 ± 6	68 ± 12	93 ± 30	96 ± 22
C	48 ± 3	87 ± 8	115 ± 19	98 ± 22
D	45,0 ± 0,3	98 ± 6	110 ± 5	71 ± 18
E	45 ± 2,	64 ± 1	89 ± 27	70 ± 13
F	58 ± 2	103 ± 6	103 ± 6	78 ± 3
G	52 ± 1	--	48 ± 1	4 ± 4
H	45,4 ± 0,5	--	56 ± 8	66 ± 2
I	49,0 ± 0,2	--	62 ± 10	72 ± 7
J	45 ± 1	--	48 ± 4	46 ± 1
Nível 1	35,7	37,3	18	123
Nível 2	197	90,0	35,9	315

Fonte Autoria própria (2020)

μ: Intervalo de confiança n= 3 a 95% de confiança.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA nº 454 de 1º de novembro de 2012, estabelece os limites máximos permitidos para os sedimentos dragados. O critério adotado por esta legislação foi baseado no *Canadian Council of Ministers of the Environment* - Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME), adotados pela Environment Protection Agency- Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, (EPA). Desta forma, o nível 1 do CONAMA corresponde ao nível TEL (*Threshold effects Level*) do CCME, que compreende o valor abaixo do qual não são observados danos a biota. O nível 2 do CONAMA, corresponde ao nível PEL (*Probable Effects level*), que corresponde ao valor acima do qual são observados efeitos adversos. Valores entre estes dois níveis correspondem a efeitos adversos ocasionais (NEMATE *et al.*, 201; SILVA *et al.*, 2018).

De acordo com a Tabela 16, observa-se de modo geral que os teores de Zn ficaram abaixo do nível 1, apresentando pouca chance de causar danos ao ecossistema. Os valores de Cr e Ni encontrados ficaram acima do nível 2, indicando que estas espécies podem trazer danos à biota. Já os valores encontrados para Cu ficaram entre os dois níveis representando assim risco moderado de impacto ambiental.

As atividades antrópicas vêm alterando significativamente a qualidade dos recursos hídricos, verifica-se a ação de fontes de poluição de origem industrial e urbana no processo de acumulação de elementos-traço no ambiente. Molisani et al., (1999) encontraram a presença de Cu Cr e Zn, em sedimentos da Bacia do Rio Paraíba do Sul. As altas concentrações destes elementos foram associadas a presença de esgoto doméstico. Quadra *et al.*, (2019) estudou a presença de alguns elementos-traço presentes em amostras de sedimento coletadas em alguns reservatórios, incluindo o de Chapéu D'Uvas, onde a presença de valores elevados também foi atribuída a fontes antropogênicas. Deste modo, verifica-se que os altos teores de Cu e Cr acima do nível 1 estabelecido pelo CONAMA, estão atrelados a contribuição da intervenção humana, como por exemplo a descarga de resíduos domésticos, descargas de pesticidas, aporte de combustível, dentre outras, uma vez que a área é utilizada para o fim de habitação, navegação e plantio (MACHADO, 2012).

4.8 MOBILIDADE DOS ELEMENTOS-TRAÇO APÓS APLICAÇÃO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL BCR

O procedimento SE BCR foi aplicado para seis das dez amostras coletadas em Chapéu D'Uvas, devido ao fato de que o teor total dos analitos de interesse não apresentou grande variação as amostras de sedimento estudadas. Observa-se na Tabela 17 a ausência de valores para Ni, uma vez que, a concentração deste elemento nas frações trocável, redutível e oxidável apresentaram-se abaixo dos valores de LD's. Também não se observam valores para Cr pois as medidas para esse elemento não puderam ser realizadas devido a problemas instrumentais no F AAS.

De acordo com os dados obtidos (Tabela 17) é possível concluir que a maior parte de cobre presente nas amostras deve ser encontrada na fração residual, uma vez que, encontraram-se porcentagens de extração que variaram entre (8 a 11); (2 a 5) e (3 a 8%) nas três frações estudadas. Estando este elemento provavelmente associado a fração residual. Adicionalmente é possível notar que a maior parte do Zn presente nas amostras estará associado também a esta fração, uma vez que, obtiveram-se valores de extração variando-se entre (4 a 7); (5 a 6) e (9 a 21%) nas três frações, consecutivamente.

Tabela 17 - Concentração dos analitos obtidas nas frações geoquímicas após o procedimento de extração sequencial BCR nas amostras de sedimento de Chapéu D'Uvas.
(Concentração $\text{mg kg}^{-1} \pm \mu$)

Amostra	Fração	Elementos			
		Cu		Zn	
		C/ mg kg^{-1}	%Extração	C/ mg kg^{-1}	%Extração
A	F1	$2,00 \pm 0,54$	10	$8,22 \pm 0,34$	4
	F2	$2,04 \pm 0,20$	5	$4,03 \pm 0,87$	5
	F3	$7,86 \pm 0,06$	4	$3,07 \pm 0,16$	17
B	F1	$2,78 \pm 0,84$	11	$9,24 \pm 0,22$	6
	F2	$2,19 \pm 0,29$	4	$3,48 \pm 0,54$	5
	F3	$9,80 \pm 0,92$	5	$4,19 \pm 1,90$	21
C	F1	$3,00 \pm 0,31$	8	$6,14 \pm 0,81$	7
	F2	$2,35 \pm 0,18$	3	$3,03 \pm 0,92$	5
	F3	$7,31 \pm 0,30$	3	$2,28 \pm 0,84$	16
D	F1	$3,07 \pm 0,50$	8	$6,33 \pm 1,54$	7
	F2	$3,21 \pm 0,49$	4	$3,82 \pm 1,57$	6
	F3	$5,17 \pm 0,49$	5	$3,93 \pm 0,47$	11
E	F1	$3,26 \pm 0,41$	9	$7,81 \pm 0,55$	7
	F2	$2,83 \pm 0,11$	1	$1,20 \pm 0,21$	9
	F3	$4,07 \pm 0,41$	6	$4,85 \pm 0,56$	9
F	F1	$3,98 \pm 0,14$	9	$7,20 \pm 0,25$	7
	F2	$2,64 \pm 0,13$	2	$2,00 \pm 0,62$	6
	F3	$4,30 \pm 0,74$	8	$6,90 \pm 1,15$	9

Fonte Autoria própria (2020)

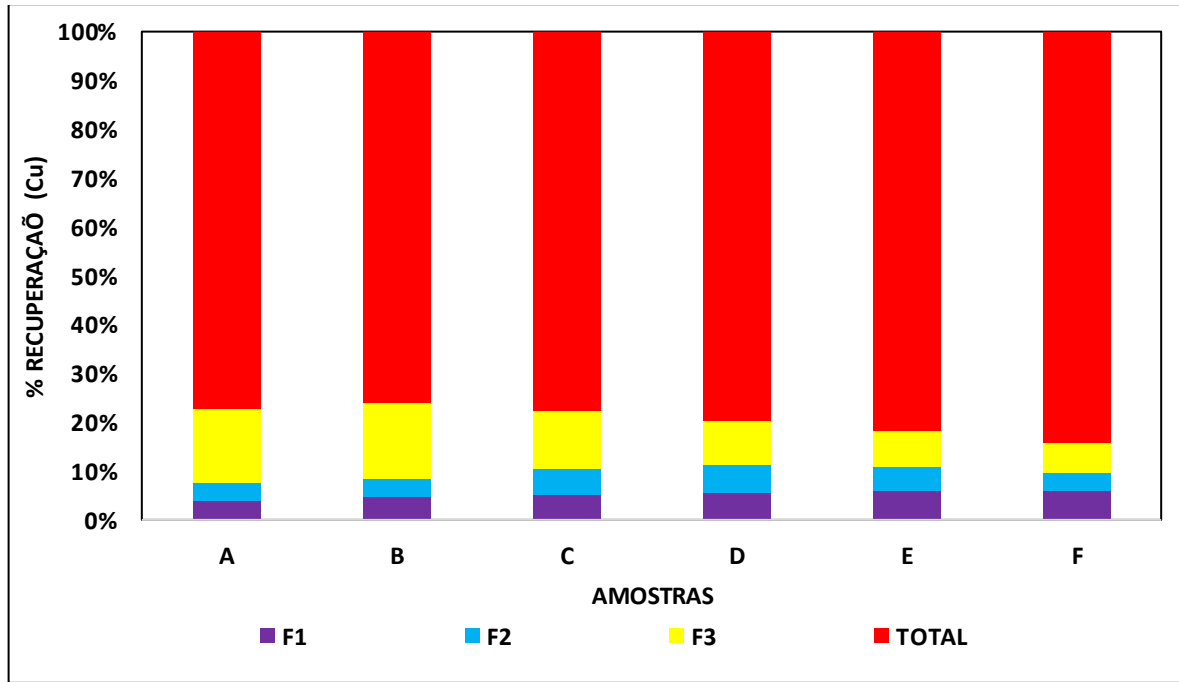
μ : intervalo de confiança n=3 a 95%.

F1: Fração trocável; F2: Fração redutível; F3: Fração oxidável.

Desta forma analisando-se os Gráficos 9 e 10, observam-se os seguintes padrões de extração nas frações estudadas:

- Trocável: $\text{Cu} > \text{Zn}$;
- Redutível: $\text{Zn} > \text{Cu}$;
- Oxidável: $\text{Zn} > \text{Cu}$.

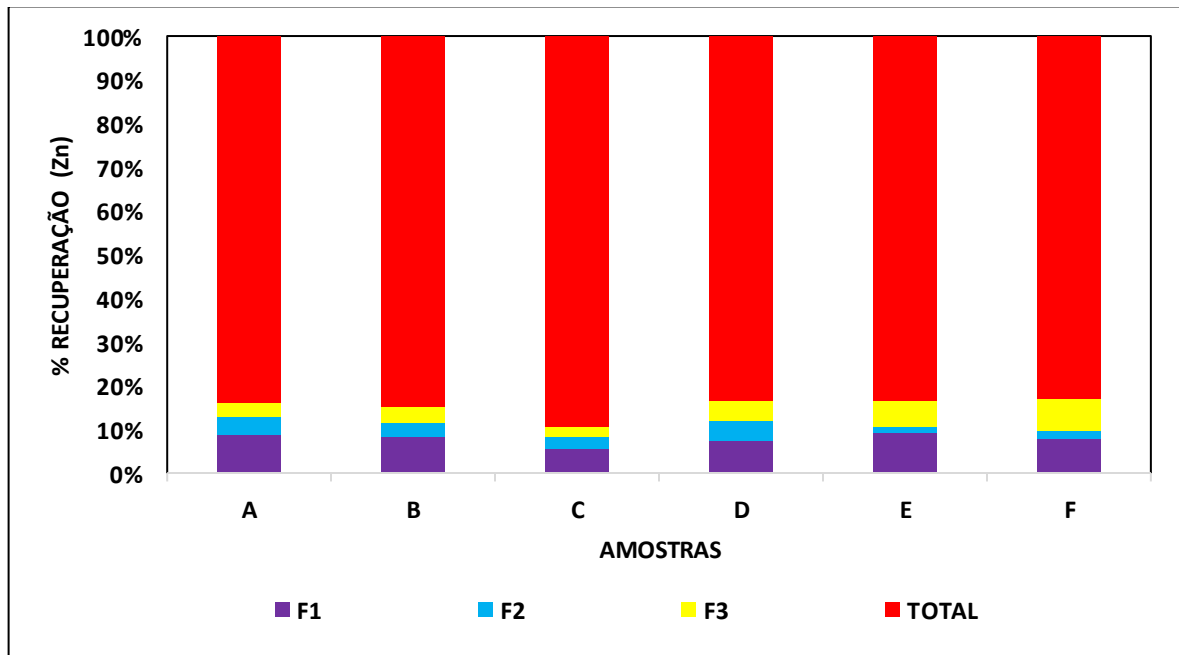
Gráfico 9 - Porcentagem de extração de cobre em relação à concentração total nas frações trocável, redutível e oxidável.



Fonte Autoria própria (2020)

F1: Fração trocável; F2: Fração redutível; F3: Fração oxidável.

Gráfico 10 - Porcentagem de extração de zinco em relação à concentração total nas frações trocável, redutível e oxidável.



Fonte Autoria própria (2020)

F1: Fração trocável; F2: Fração redutível; F3: Fração oxidável.

O código de avaliação de risco é definido como a fração de elementos permutáveis, e/ou associados a carbonatos (fração trocável). Desta forma o código de avaliação de risco (RAC) pode ser determinado tendo como base a porcentagem do teor total de metais encontrados na primeira fração, uma vez que estes elementos estão fracamente ligados à fase sólida, representando um risco maior para o ambiente (WANG *et. al.*, 2010).

Valores de porcentagem abaixo de 1% indicam que o sedimento não apresenta risco para o meio aquático, valores entre 1 e 10%, indicam baixo risco, porcentagens entre 11 e 30% correspondem a um risco médio, e entre 31 e 50% alto risco. Porcentagens superiores a 50% são classificados como de risco muito elevado e perigoso, uma vez que.

Ao analisar-se os valores obtidos nas primeiras extrações observa-se que os analitos Cu e Zn representam baixo índice de risco, uma vez que não estão em grandes concentrações na fração trocável, apresentando assim pouca mobilidade, visto que, a maioria da concentração total destes analitos (Tabela 16) não foi extraída nas frações aqui estudadas.

5 CONCLUSÃO

No desenvolvimento do procedimento de extração sequencial por radiação ultrassônica, otimizaram-se as condições de extração para cada um dos reagentes utilizados pelo protocolo de extração BCR (ácido acético, cloridrato de hidroxilamina e acetato de amônio). Desta maneira, realizaram-se estudos para verificar a interferência do tempo de sonicação (10 a 60 minutos), e da temperatura de extração (30 a 80°C).

Verificou-se que o tempo não apresentou grande influência para a extração dos analitos estudados, fixando-se assim o tempo em 10 minutos para as extrações. Quanto as extrações de Zn nas duas primeiras frações (troçável e redutível), observou-se que a temperatura ambiente foi suficiente para a obtenção de recuperações de 92% deste analito na amostra. A extração da fração troçável foi realizada a 30°C, obtendo-se 100% de recuperação.

Para a extração de Cu, observou-se que a temperatura ambiente foi suficiente para a obtenção de 111% de recuperação deste elemento presente na fração redutível. Para a fração troçável verificou-se que as melhores recuperações, foram obtidas utilizando-se o aquecimento a 30°C, obtendo-se 110%. Não foram obtidas recuperações satisfatórias para a terceira etapa, obtendo-se apenas 40% de extração a fração oxidável.

Não sendo possível achar uma condição que favorecesse a extração dos analitos ao mesmo tempo, e devido à falta de tempo hábil para encontrar-se uma condição de contorno, optou-se então pela aplicação da metodologia de extração sequencial oficial, BCR. Tal método apresentou valores de exatidão satisfatórios, variando entre 83 a 96%.

Assim, empregou-se a metodologia de Mimura et. al., (2016) para a extração total dos analitos presentes nas amostras de sedimento coletadas na represa de Chapéu D'Uvas. A metodologia utilizada mostrou-se bastante satisfatória, uma vez que apresentou boa exatidão obtendo-se valores de recuperações entre 88 e 105%. Além de precisão satisfatória, sendo encontrados valores de desvios padrão relativos, menores que 10%. As concentrações dos teroes totais dos analitos determinadas por F AAS variaram entre $(41 \pm 4$ a $58 \pm 2)$; $(68 \pm 12$ a $106 \pm 8)$; $(48 \pm 1$ a $116 \pm 10)$ e $(46 \pm 1$ a $98 \pm 22)$ mg kg⁻¹ para Cu, Cr, Ni e Zn.

Avaliou-se como os analitos Cu e Zn estão distribuídos nas frações geoquímicas das amostras de sedimento estudadas, e verificou-se os seguintes padrões de extração: F1: Cu > Zn; F2: Zn > Cu; F3: Zn > Cu. Desta forma, foram obtidas porcentagens de extração em relação ao teor total dos analitos variando entre (8 a 11); (2 a 5) e (3 a 8%) de Cu nas três frações consecutivamente e porcentagens de extração iguais a (4 a 7); (5 a 6) e (9 a 21%) para Zn nas frações estudadas.

A sensibilidade das condições de determinação dos analitos foram avaliadas comparando-se os valores obtidos com os valores de referência indicados pelo fabricante do equipamento. Os valores encontrados ficaram em torno de 0,05; 0,07; e 0,02 mg L⁻¹ para Cu, Ni, e Zn respectivamente. Também foram calculados os valores de LQ e LD instrumentais e do método. Os valores de LD variaram entre: 0,28 a 8,85 mg kg⁻¹ e os valores de LQ ficaram entre: 0,47 a 26,80 mg kg⁻¹, consecutivamente.

Apesar dos valores das concentrações dos elementos Cu e Ni estarem em desacordo com os valores reportados pela resolução CONAMA 454, observa-se que estes elementos não apresentam um alto potencial de mobilidade, uma vez que as porcentagens de extração em relação a concentração total destes analitos na fração trocável mostrou-se inferior a 10%. De acordo com o código de avaliação de riscos estes analitos apresentam baixo risco de contaminação ao ambiente.

Estudos deste tipo são fundamentais para o planejamento da ocupação ordenada do solo, principalmente em regiões como esta, que utilizam os recursos hídricos para abastecimento e lazer. Desta forma, este trabalho desempenhou um papel importante para a caracterização físico-química da área em estudo, impactado futuramente em novas pesquisas que contribuirão para o desenvolvimento da região e para qualidade de vida da população que se beneficia da utilização da Represa de Chapéu D'Uvas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, S. D.; GALLI, C. S.; TUNDISI, J. G. Emissão de gases do efeito estufa. *In*: STRASKRABA, M.; TUNDIZI, J. G. **Gerenciamento da qualidade de águas de represas**. São Paulo: Oficina de textos, 2013. vol, 9.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - **Resolução da diretoria colegiada - rdc nº 166**, de 24 de julho de 2017.

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, ultrassoud and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. **Journal Hazzardous Materials**, n. 154, p. 998-1006, 2008.

BACON, J. R.; DAVIDSON, C. M. Is there a future for sequential chemical extraction? **Analyst**. v. 133, p. 25-46, 2008.

BELO, A.; QUINAIÁ, S. P. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química Nova**. v.33, p. 613-617,2010.

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

BRITO, N. M. **Resíduos de pesticidas organoclorados (OC) e organofosforados (OF) em matriz de coco**: metodologia e aplicação. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Estadual Paulista, 2001.

CANEPARI, S.; CARDARELLI, E.; GHIGHI, S.; SCIMONELLI, L. Ultrasound and microwave-assisted extraction of metals from sediment: a comparison with the BCR procedure. **Talanta**, London, 2005.

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. **Revista Brasileira de Ciências do solo**, v. 36, n. 4, p. 1211-1220, 2012.

CESAMA. Companhia de Saneamento Muicipal. Barragem de Chapéu D'Uvas. Juiz de Fora, 2017. disponível em :<http://cesama.com.br/pdf/Chapeu-dUvas.pdf>. Acesso em 29 jan 2017.

CID, B. P.; ALBORÉS, A. F.; GÓMEZ, E. F.; LOPEZ, E. F. Metal fractionation in olive oil and urban sludges using the three-stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions. **The analyst**, n. 126, p. 1304-1311, 2001.

CORINGA, J. E. S.; PEZZA, L.; CORINGA, E. A. O.; WEBER, O. L. S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos do Rio Bento Gomes, Paconé-MT, Brasil. **Acta Amazônia**, v.6, n.2, p.161-174, 2016.

DAVIDSON, C. M.; DELEVOYE, G. Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR threestage sequential extraction. **Journal of Environmental Monitoring**, v.3, n.4, p. 398-403, 2001.

DAVIDSON, C. M.; URQUHART, G. J.; AJMONE-MARSAN, F.; BIOSIOLI, M.; DUARTE, A. C.; DÍAZ-BARRIENTOS, E.; GRICMAN, H.; HOSSACK, I.; HURSTHOUSE, A. S.; MADRID, L.; RODRIGUES, S.; ZUPAN, M. Fractionation of potentially toxic elements in urban soils from five European cities by means of a harmonised sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 565, n. 1, p. 63–72, 2006.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo**. 2a ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA / Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997, 212p.

EMBRAPA. Boletim de pesquisa e desenvolvimento. *In*: Conceitos de fertilidade do Solocampinas, São Paulo, 2010.

EPA, Environmental Protection Agency, Methodo 3050B, Acid Digestion of Sediments, Sludges and Oils, United States, 1996, disponível em <https://www.epa.gov/homeland-security-research/sam>. Acessado em 30/04/2019.

FILGUEIRAS, A. V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: A case study. **Science of the Total Environment**, v. 330, n. 1–3, p. 115–129, 2004.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **Trends in analytical chemistry**, v. 21, n. 6, 2002.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sedimentos. **Tópicos em ciência do solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

HNAŤUKOVÁ, P. Geochemical distribution and mobility of heavy metals in sediments of urban streams affected by combined sewer overflows. **Journal of Hydrology and Hydromechanics**, v. 59, n. 2, p. 85–94, 2011

HARRIS, D. Análise química quantitativa. 6 ed., Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos Editora S. A.,2005.

INMETRO – Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (2016).

JUNIOR, R. A. M.; MIMURA, A. M. S.; DIVINO, A. C.; SILVA, R. F.; SILVA, J. C. J.; CIMINELLI, V. S. T. Levels of Metallic Cations in the Surface Sediments in the Vicinity of the Três Marias Dam Lake (Brazil) Determined by ICP-MS and Microwave Sample Preparation. **Soil and Sediment Contamination: Na International Journal**, v. 23, p. 257-269, 2014.

KOVACS, K.; HALASZ, G.; TAKACS, A.; HELTAI, G.; SZELES, E.; GYORI, Z.; HORVATH, M. Study of ultrason-assisted sequential extraction procedure for potentially toxic element content of soils and sediment. **Microchemical Journal**, v.136, p. 80-84, 20018. KRUG, F. J. (Ed.). Métodos de preparo de amostras: Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba, 2010. 340 p.

KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de Absorção Atômica. Parte 1. Fundamentos e Atomização com chama, 2004. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>>. Acesso em 29 jan 2017.

LEE, J.D., Química Inorgânica não tão Concisa, 3ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda, 1999, p. 409-411.

LOURES, R. S.; PAIVA, L. E. D. Cálculo analítico do diâmetro representativo da partícula do leito para emprego as equações de cálculo do transporte de sedimento em escoamento em superfície livre: O Rio Paraibuna como estudo de caso. *In*: III Simpósio de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul. P. 2018, Juiz de Fora. **Anais do III Simpósio de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul**. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2018.

MACHADO, P. J. O. **Diagnóstico ambiental e ordenamento territorial: Instrumentos para a gestão da bacia de contribuição da represa de Chapéu D’Uvas, MG**. Tese (doutorado em geografia) - faculdade de geografia. Universidade federal Fluminense, Niterói, 2012.

MARTINS, J. W. **Determinação de Al, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn em amostras de óleo lubrificante automotivo** usado por espectrometria de absorção atômica após por extração por uebra de emulsão. Dissertação (mestrado)- Universidade Federal de Juiz de Fora, 2018.

MASON, T. J. & LORIMER, J. P. **Applied sonochemistry: uses of power ultrasound in chemistry and processing**. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 314 p.

MIMURA, A. M. S. ; OLIVEIRA, M. A. L.; CIMINELLI, V. S. T.; SILVA, J. C. J. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Cr, Cu, Zn, Cd, and Pb from Sediment, Followed by FAAS and GFAAS Analysis. **Journal of AOAC International**, v.99, n.1, p.252-259, 2016.

MIMURA, A. M. S. **Investigação de diferentes estratégias de preparo de amostras de sedimento de rio para determinação de elementos-traço por Espectrometria de absorção atômica**. Dissertação(mestrado em química) - Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2013.

MOLISANI, M. M.; SALOMÃO, M. S. M. B.; OVALLE, A. C. R.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. V. E. Heavy Metals in Sediments of the Lower Paraíba do Sul River and Estuary, R.J., Brazil. **Environmental contamination and toxicology**, n. 63, p. 682-690, 1999.

NEMATI, K; BAKAR, N. K. A.; ABAS, M. R.; SOBHZANZADEH, E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. **Journal of Hazardous Materials**, V. 192, P. 402-410, 2011.

NUNUES, P. F. S. L. **Efeitos da turbidez sobre a produção primária fitoplanctônica**. Dissertação (Mestrado em ecologia) - Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2019.

Oliveira, M. **Limnologia da paisagem com o uso de regressão geograficamente ponderada: estudo da qualidade da água da represa de Chapéu D’Uvas, MG**. 2018. Tese (Doutorado em Ecologia) - Instituto de Ciências Biológicas. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2018.

PENHA, J. G. 2017. **Determinação dos limites de detecção e quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por Espectrometria de absorção atômica**. Dissertação (Mestrado profissional em tecnologias e inovações ambientais). Universidade Federal de Lavras, 2016.

PEREIRA, J. C.; SILVA, A. K. G.; JUNIOR, H. A. N.; SILVA, E. P.; LEMA, J. C. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1249–1255, 2007.

PEREIRA, A. H. A. Limpeza Ultrassônica: Overview e estado da arte. Disponível em <https://www.atcp.com.br/>. Acesso em 01/05/2019.

PEREZ, C. B.; ALBOREZ, A. F.; GOMEZ, E. F.; LOPEZ, F. Metal fractionation in olive oil and urban sewage sludges using the three-stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions. **Analyst**, v.126, p.1304-1311, 2011.

POLETO, C. **Fontes potenciais e qualidade dos sedimentos pluviais em suspensão em ambiente urbano**. Tese de Doutorado- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, v. 7, p. 1961–1964, 2010.

QUADRA, G. R.; LINO, A.; SOBEK, A.; MALM, O.; BARROS, N.; GUIDA, Y.; THOMAZ, J.; MENDONÇA, R.; CARDOSO, S.; ESTRADA, C.; RUST, F., ROLAND, F. Environmental Risk of Metal Contamination in Sediments of Tropical Reservoirs. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 103, p. 292-301, (2019).

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; LOPEZ SANCHEZ, J. F.; A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. **Water air soil pollut**, v. 189, p. 291-333, 2008.

REID, M. K.; SPENCER, K. L.; SHOTBOLT, L. An appraisal of microwave-assisted Tessier and BCR sequential extraction methods for the analysis of metals in sediments and soils. **Journal of Soils and Sediments**, v. 11, n. 3, p. 518–528, 2011.

REZENDE, P. S. **Avaliação da distribuição e mobilidade de elementos traço em sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

RIBEIRO, C. R.; LEAL, A. C. Inventário do meio físico como subsídio ao planejamento Ambiental: estudo aplicado na bacia hidrográfica da represa de Chapéu d'uvas – zona da mata e Campo das Vertentes, MG Revista **Geonorte**, v. 3, n.4, 2012.

ROCHA, C. H. B.; OLIVEIRA, M.; MARCELINO, G. W.; FERREIRA, R. C.; COSTA, H. F.; VASCONCELOS, D.; CASQUIN, A. P. Qualidade da água bruta das represas de abastecimento público de Juiz de Fora (MG), Brasil. *In*: III Simpósio de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul. P. 2018, Juiz de Fora. **Anais do III Simpósio de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul**. Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2018. p. 150-160.
RUSSEL, J. B. Química Geral. 2a ed. SÃO PAULO: Editora Makron Books, 1994, Vol. 2.

SAD, Cristina Maria dos Santos. **Desenvolvimento de metodologia de extração de cloretos em petróleos por aplicação indireta de ultrassom.** 2013. Dissertação (mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Espírito Santo Centro de Ciências Exatas, 2013.

SANTOS, M. D. R. Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais (Cu, Cd, Pb e Zn) em sedimentos do rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG. Dissertação (mestrado em química) - Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2014)

SILVA, D. C., BELLATO, C. R.; NETO, J.O. M.; FONTES, M.P. F. Arsenic and trace metals in wate and sediment of the Velhas river, southeastern iron quadrangle region, Minas Gerais. **Química Nova**, v, 41, p. 1011-1018, 2018.

SILVA, L. B. **Avaliação de metais-traço e de algumas características geoquímicas em sedimentos superficiais e testemunhos da Baía de Vitória, ES. Dissertação** (mestrado em química) - Centro de ciências exatas. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

STANISIC, S. M.; IGNJATOVIC, L. M.; ANDELKOVIC, I. A.; STEVIC, M. C.; TASIC, A. L.; BISERCIC, M. S. Ultrasound-assisted extraction of matrix elements and heavy metal fractions associated with Fe, Al and Mn oxyhydroxides from soil. **Journal of the Siberian Chemical Societ**, v. 77, n. 3, p.1287-1300, 2002

SUTHERLAND, R.A.; TACK, F. M. G. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 454, p. 249-257, 2002.

TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S.; ELÇI, L. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. **Analytica Chimica Acta**, v. 413, p. 33-40, 2000.

URE, A. L. Trace Element Speciation in Soils, Soil Extracts and Solutions. **Microchemical Acta**. v.2, p. 49-57, 1991.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NOBREAGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Decomposição de amostras de solo assistida por radiação microondas: estratégias para evitar a formação de fluoretos insólúveis. **Revista brasileira de ciências do solo**, v. 29, p. 547-553, 2005.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd edition, Uhldingen, Germany, 1999.

WANG, L.; YU, R.; HU, G.; TU, X. Speciation and assessment of heavy metals in surface sediments of Jinjiang River tidal reach, southeast of China. **Environ Monit Assess**, v. 165, p. 491-499, 2010.

YPOLYI, C. B.; CREMISINI, C.; FODOR, P.; MACALUSO, L.; MORABITIO, R. Evaluation of performance of time-saving extraction devices in the BCR three-step sequential extraction procedure. **Journal Environ monitor**, v.4, p. 541-548, 2002.

ZULIANI, D. Q.; ABREU, L. B.; CURI, N.; CARVALHO, G. S.; COSTA, A. M.; MARQUES, J. J. Elementos-traço em água, sedimentos e solos da bacia do rio das mortes, Minas Gerais. **HOLOS**, v.4, 2017.